ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 14 DÉCEMBRE 1949.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES JACOB.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** rappelle que la séance annuelle des Prix aura lieu lundi prochain, 19 décembre. Les Membres de l'Académie sont priés d'y assister en costume.

Il signale en outre qu'il n'y aura pas de séance le lundi 26 décembre.

En conséquence, la prochaine séance hebdomadaire ordinaire aura lieu le lundi 2 janvier 1950.

ASTROPHYSIQUE. — *Recherche d'une atmosphère au voisinage de la Lune.* Note de MM. **Bernard Lyot** et **Audouin Dollfus.**

On sait que la théorie cinétique des gaz n'exclut pas l'existence d'une atmosphère lunaire, à condition que celle-ci soit constituée de molécules de masse suffisante ([1]).

Recherches antérieures. — Durant les premières observations d'éclipses totales de Soleil, les spectacles de la couronne solaire et des protubérances furent attribués à tort à une atmosphère entourant la Lune ([2]).

Pendant les éclipses partielles de Soleil et les occultations de planètes ([3]), l'existence d'un liséré sur le bord lunaire fut discutée, mais dès 1879 Janssen obtint des photographies d'éclipses ([4]) montrant la granulation solaire, aucunement altérée sur le bord de la Luue.

Pendant les éclipses également, Janssen proposa d'utiliser un spectrographe

---

([1]) G. P. Kuiper, *Contrib. Mc Donald obs.*, 161, p. 306.

([2]) Vassenius, *An Observation of a Toral Eclipse of the Sun*, with a Mora, at Gottenberg, in Swenen, in Lat. 57°·40′ 543, may 2 1733 (*Mem. Roy. Soc.*, 9, 1741, p. 445).

([3]) Flammarion, *L'Astronomie Populaire*, 1880, p. 173 et 176.

([4]) Janssen, *Comptes rendus*, 89, 1879, p. 340.

dont la fente serait sécante au bord lunaire; l'atmosphère se manifesterait par ses bandes d'absorption (5).

Au moment d'une occultation, la réfraction dans une atmosphère lunaire produirait un déplacement apparent de l'étoile qui atteindrait 1″ pour une densité au sol égale environ à 10^{-3} fois celle de l'atmosphère terrestre, mais qui n'a pas été observé.

En 1926, Russell, Dugan et Stewart cherchèrent à observer la lueur crépusculaire que produirait une atmosphère sur le bord lunaire, aux cornes du croissant (6). Une atmosphère dont la densité au sol serait 10^{-5} fois celle de la Terre produirait une lueur qui serait encore décelable dans une lunette ordinaire, mais qui cependant n'a pas pu être observée.

En 1943, Fessenkoff rechercha sans succès l'atmosphère de la Lune par la polarisation de la lumière qu'elle diffuserait au delà du terminateur, près du centre de la Lune (7). D'aprés l'auteur, la polarisation d'une atmosphère dont la masse verticale serait 10^{-6} fois celle de la Terre aurait pu être mesurée; la précision attribuée à cette méthode nous paraît très exagérée : la lumière cendrée, elle-même fortement polarisée (11), est une centaine de fois plus brillante qu'une telle atmosphère en ce point et la lumière diffusée est encore plus intense.

En 1946, Kahn (13) discuta la possibilité d'observer, dans le spectre de la lumière cendrée, les caractéristiques d'une aurore polaire; G. Hertzberg (14) rechercha, près du bord lunaire, un spectre de fluorescence analogue à celui des têtes des comètes dont l'atmosphère est au moins 10^9 fois plus raréfiée que celle de la Terre (ce spectre serait dû aux gaz dégagés par les météorites tombant sur la Lune, mais la lumière lunaire diffusée ne lui permit pas de faire des poses assez longues.

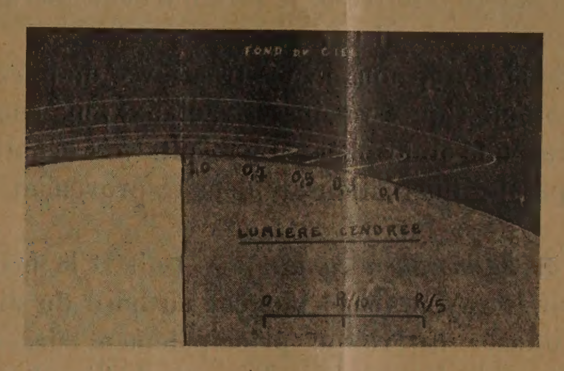
En 1947, W. Haas signalait l'observation, devant la lumière cendrée, des traînées lumineuses brèves, qu'il attribuait à des météores traversant l'atmosphère lunaire (8). Cette hypothèse nécessiterait toutefois une densité au sol supérieure à 10^{-5} fois celle de la Terre (9).

Enfin G. Kuiper obtint récemment des spectres du bord de la pleine Lune entre 3000 et 3800 Å et rechercha sans succès, dans ceux-ci, les bandes de la molécule SO_2(10). Ce constituant ne peut entrer dans la composition de

(5) Janssen, *Comptes rendus*, 8, 1863, p. 962.
(6) Russel-Dugan-Stewart, *Astronomy*, 1927.
(7) Fessenkoff, *Astr. Journ. Soviet Union*, 20, n° 2, 1943, p. 1; O. Struve, *Aph. Journ.*, 100, 1944, p. 105.
(8) W. Haas, *Pop. Astr.*, 55, 1947, p. 266.
(9) G. de Vaucouleurs, *L'Astronomie*, 1947, p. 267.
(10) *The atmospheres of the Earth and planets*, 1949, p. 322.
(11) B. Lyot et A. Dollfus, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1773.
(13) M. A. R. Kahn, *Popular Astronomy*, 54, 1946, p. 312.
(14) G. Hertzberg, *Popular Astronomy*, 54, 1946.

l'atmosphère lunaire qu'avec une masse verticale inférieure à $0,3.10^{-9}$ fois celle de l'atmosphère terrestre.

Méthode proposée. — Nous avons recherché l'atmosphère de la Lune en augmentant la précision de la méthode utilisée par Russell. Une atmosphère lunaire de composition analogue à celle de la Terre, mais de densité au sol 10^6 fois plus faible, produirait, lors de la quadrature, au delà des cornes du croissant une lueur crépusculaire dont la brillance serait aussi élevée que celle de la lumière cendrée. La forme de cette lueur est représentée par la figure;



Isophotes d'une atmosphère lunaire au premier quartier, au voisinage de la corne sud du croissant.

elle se prête aisément à l'observation. Nous sommes parvenus à réduire considérablement l'influence très gênante de la lumière lunaire diffusée par l'atmosphère terrestre et l'instrument d'observation en utilisant le coronographe de 20^{cm} d'ouverture de l'Observatoire du Pic du Midi ([12]). Avec cet instrument, la brillance du fond du ciel au voisinage des cornes de la Lune en quadrature devient très faible; elle est inférieure à 10^{-6} stilb. L'œil étant trop peu sensible, nous avons opéré photographiquement.

Clichés obtenus. — Le coronographe est équipé d'une chambre photographique formant sur une plaque Eastam 103 *a* C précédée d'un filtre jaune Wratten K3, une image achromatique de la Lune de 28^{mm} de diamètre. Le guidage et la correction des flexions sont assurés par un oculaire latéral solidaire du support de la plaque; celui-ci recueille, par l'intermédiaire d'un petit miroir, l'image d'un fin détail lunaire sélectionné par un orifice réglable, ménagé dans le disque du coronographe. L'image de la Lune est cachée par le disque légèrement excentré; une partie de la lumière cendrée dépasse celui-ci ainsi que les deux pointes extrêmes des cornes du croissant. La durée d'exposition, qui augmente avec la pureté du ciel, atteint trente minutes dans les meilleures conditions.

Des premiers essais, effectués en août 1948, avec l'aide de M. Clastre, ont été

([12]) B. Lyot, *L'Astronomie*, 1937, p. 203.

peu favorisés par l'état du ciel; un bon cliché a cependant été obtenu. En 1949, le 7 mai, les circonstances furent plus favorables, et deux bons clichés ont été réalisés.

Étude des clichés. — Dans une première analyse, le cliché agrandi est deux fois contretypé; la distribution de lumière obtenue est comparée à celle que montre la figure, elle est très différente, cette lumière reste six fois moins brillante que la lumière cendrée; elle décroît régulièrement vers l'extérieur. L'atmosphère lunaire ne se manifeste pas; la diffusion de la lumière lunaire, l'irradiation de la lumière cendrée et le résidu d'effet Eberhard sur le bord de celle-ci suffisent à expliquer la distribution observée.

Dans une seconde analyse, nous avons tracé avec un microphotomètre, une série de profils photométriques voisins et radiaux, puis comparé ceux-ci aux profils que produirait une atmosphère. Le résultat est négatif; la précision est limitée seulement par les fluctuations de densité provenant de la granulation de l'émulsion.

Brillance limite de l'atmosphère lunaire. — Soit B la brillance de l'atmosphère lunaire pour le rayon visuel tangent au bord du disque; B_0 celle du fond lumineux diffusé. En raison principalement des résidus de l'effet Eberhard, il n'est possible d'observer qu'à partir de l'isophote B/2; on a donc : $B/2 \leq \gamma/(1-\delta)\, B_0$, γ étant le plus petit contraste décelable sur le cliché. γ peut se calculer par la relation suivante :

$$\gamma = \frac{K}{\Gamma}\,\sigma\left(\frac{\Delta\delta}{\delta}\right)\sqrt{\frac{L}{l}},$$

dans laquelle $\Gamma = 2{,}0$ est le facteur de contraste de l'émulsion; $\sigma(\Delta\delta/\delta) = 0{,}025$ la fluctuation relative de la déviation sur l'enregistrement; $l = 0^{mm},11$ la largeur de la fente du microphotomètre; $L = 0^{mm},22$ la largeur équivalente du profil de l'atmosphère; K le rapport Signal seuil/fluctuations du fond, arbitrairement choisi égal à 4. On obtient $\gamma = 0{,}035$ et par suite $B = 5{,}7 \cdot 10^{-8}$ stilb, limite supérieure de brillance au-dessus de laquelle l'atmosphère lunaire aurait été décelée.

Densité limite de l'atmosphère lunaire. — Supposons l'atmosphère lunaire composée de gaz carbonique, sa température moyenne étant de 0° C. La formule de Laplace fournit le nombre n de molécules qui contribuent par diffusion à la brillance B : $n = 6{,}0 \times 10^7 \times n'$, n' étant le nombre de molécules par centimètre cube au sol. La formule de Rayleigh-Cabannes fournit la brillance que produirait, dans ces conditions, une atmosphère de densité au sol 10^{-8} fois celle de la Terre, soit $15{,}7 \times 10^{-8}$ stilb. La brillance limite observée est 0,4 fois celle-ci. On voit donc que *si l'atmosphère lunaire avait une densité au sol supérieure au cent millionième de celle de la Terre, elle aurait été facilement décelée.* Elle l'aurait probablement été pour une densité deux fois plus faible encore.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la teneur des vins en méthanol.* Note de MM. **Gabriel Bertrand** et **Lazare Silberstein**.

Nous avons décrit une micro-méthode permettant de reconnaître et de doser de petites quantités d'alcool méthylique ou méthanol en présence d'alcool ordinaire (¹). Nous venons de l'appliquer à une série de vins purs et d'origines certaines que l'un de nous avait, en collaboration avec Didier Bertrand, rassemblés et étudiés au point de vue du rubidium (²).

Nous avons obtenu les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.

Noms des vins.	Couleur des vins.	Éthanol (g/l).	Méthanol (mg/l).	Méthanol pour cent d'éthanol.
Vins de Bordeaux.				
Pauillac (Médoc)	Rouge	93,7	150	0,16
Château-Canon (Saint-Émilion.	»	103,1	138	0,13
Cru des Conseillans (Gironde).	»	78,1	138	0,18
Vins de Bourgogne.				
Clos-de-Vougeot 1944	Blanc	90,6	100	0,11
» 1946	»	96,8	113	0,12
Volnay	Rouge	115,6	188	0,16
Beaujolais	»	100,0	100	0,10
Vins du Rhône.				
Chiroubles	Rouge	106,2	100	0,09
Châteauneuf-du-Pape	Blanc	118,7	113	0,09
Aramon	Rouge	71,8	175	0,24
Vins de Champagne.				
Champagne brut	Blanc	93,7	38	0,04
» champagnisé	»	93,7	38	0,04
Vins d'Anjou.				
Cru de la Grée	Blanc	96,9	38	0,04
» Les Fougerays	»	93,7	38	0,04
» La Rousselle	»	96,9	38	0,04
» Sicot	»	84,4	63	0,07

(¹) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 245.

(²) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1461 et 1622. Le tableau des vins se trouve dans l'un des Mémoires qui suivent (p. 542): *Ann. Inst. Past.*, 77, 1949, p. 541 et 544.

Noms des vins.	Couleur des vins.	Éthanol (g/l).	Méthanol (mg/l).	Méthanol pour cent d'éthanol.
	Vins du Midi.			
Gaillac	Blanc	96,8	63	0,06
Tavel	Rosé	103,1	123	0,12
	Vins d'Algérie.			
Commune de Margueritte	Rouge	112,5	188	0,17
» d'Aïn-El-Hadjar	Rosé	115,6	88	0,08
» de Lodi	Rouge	103,1	138	0,13

On a déjà cherché le méthanol dans les vins. Les discordances entre les résultats obtenus d'abord se sont amenuisés avec les progrès des méthodes d'analyse et, finalement, Th. von Fellenberg, en Suisse ([3]), puis Michel Flanzy, en France ([4]), ont apporté des preuves concluantes de la présence de petites quantités de méthanol dans la généralité des vins.

Ce dernier auteur s'est préoccupé en outre de déterminer les proportions de méthanol dans les vins provenant de diverses régions ou préparés de manières différentes : il en a trouvé de 55 à 140^{mg} par litre. Mais il est prudent de considérer, d'après la méthode qui lui a servi, que les chiffres trouvés, nombreux et déjà très intéressants, n'ont que la valeur d'une première approximation.

Les résultats de notre tableau, atteints avec une méthode beaucoup plus simple et cependant plus précise, apportent une confirmation qualitative des travaux que nous venons de rappeler, mais ils fournissent de plus des éléments d'appréciation quantitative certainement plus rapprochés de la vérité que ceux dont on devait se contenter jusqu'ici. D'après nos chiffres, l'échelle de teneur en méthanol de principaux vins français s'étend à peu près de 38 à 188^{mg} par litre et, si l'on rapporte le poids de cet alcool à celui de l'alcool ordinaire qu'il accompagne dans les mêmes vins, on calcule qu'il y a environ de 40 à 240^{mg} du premier pour 100^{g} du second.

Un examen rapide du tableau donne l'impression d'une grande irrégularité de la teneur en méthanol des vins analysés. Il n'en est plus de même si l'on sépare ces vins suivant leur couleur et qu'on les range en même temps par ordre de teneur croissante de l'alcool envisagé. On obtient, en effet, le tableau suivant dans lequel on voit nettement que les vins blancs sont compris dans la partie la moins pourvue de méthanol, de 38 à 113^{mg} par litre, et presque tous les vins rouges dans la partie la plus riche, de 138 à 188^{mg}. Quelques vins rouges ne renferment que 100^{mg} de méthanol par litre, les deux vins rosés occupent la partie moyenne avec 88 et 125^{mg}.

([3]) *Biochem. Zts.*, 85, 1918, p. 45.
([4]) *Ann. des Falsif.*, 28, 1935, p. 260.

Tableau II.

Vins blancs.	Vins rosés.	Vins rouges.	Méthanol (mg/l).
Champagne brut			
– champ			
Anjou, la Grée			38
– les Fougerays			
– la Rousselle			
– Sicot			63
Gaillac			
	Algérie-Aïn-Hadj		88
		Beaujolais	
		Chiroubles	100
Clos Vougeot 1944			
– 1946			113
Châteauneuf du Pape			
	Tavel		125
		Algérie-Lodi	
		St-Émillion	138
		Conseillans	
		Pauillac (Médoc)	150
		Aramon	175
		Volnay 1947	188
		Algérie-Marguerite	

Ces différences de composition quantitative des vins selon leur origine suggèrent quelques réflexions. Au point de vue organoleptique, on peut observer que le méthanol et l'alcool éthylique se ressemblent beaucoup par l'odeur et la saveur, mais que leurs dérivés, et en particulier leurs esters, comme il s'en forme dans les vins avec le temps, se distinguent bien davantage. Il est donc admissible que les proportions de méthanol interviennent d'une façon appréciable et caractéristique dans la production du bouquet des vins.

A un point de vue physiologique plus général, il est à retenir que le méthanol se comporte d'une manière très différente que l'alcool ordinaire. Le *Bacterium aceti*, la bactérie du sorbose et nombre de ferments oxydants qui transforment avec facilité l'éthanol en acide acétique sont sans action sur le méthanol. L'organisme humain ne paraît guère plus apte à assimiler le méthanol : en petites quantités, il le supporte et l'élimine, au moins en partie, par l'urine; en quantités plus grandes, il est intoxiqué. On connaît de nombreux cas d'empoisonnements graves et même mortels par des spiritueux dans lesquels on avait introduit de l'alcool méthylique en place d'alcool ordinaire.

Une alimentation végétale peut fournir à l'organisme de petites quantités de méthanol au cours d'un repas, mais engagé dans des combinaisons plus ou moins complexes d'où la digestion le libère au fur et à mesure du chemin par-

couru dans le tube intestinal. De sorte que sa concentration dans le sang reste très faible. L'ingestion du vin, dans lequel le méthanol est libre, peut, au contraire, porter un moment la concentration du liquide sanguin à un taux supérieur au seuil de l'accoutumance. Et cette cause de trouble physiologique est susceptible d'apparaître; toutes autres circonstances étant égales, avec des volumes de vin inversement proportionnels à leur teneur, soit, au moins d'après les analyses mentionnées plus haut dans le rapport de cinq à un, et il y a lieu de croire que ce rapport apparaîtra plus élevé quand on aura soumis à l'analyse un plus grand nombre de vins.

En résumé, grâce à une méthode simple et cependant précise, il nous a été possible de démontrer la présence dans les vins français et algériens que nous avons analysés d'une petite proportion d'alcool méthylique ou méthanol. Cette proportion varie suivant les vins d'environ 38 à 188 mg/l. Ce sont, en général, les vins blancs qui contiennent le moins de méthanol et les vins rouges qui en renferment le plus ([5]).

GÉOLOGIE. — *Westphalien supérieur et Stéphanien inférieur.* Note ([*]) de MM. **Pierre Pruvost** et **Paul Corsin**.

P. Bertrand s'est occupé à plusieurs reprises ([1]) de la flore du Westphalien supérieur et du Stéphanien inférieur. La dernière publication de cet auteur, sur ce sujet, date de 1937 ([2]). Dans ce travail, il a mis au point l'état de nos connaissances sur les flores de l'assise de la Houve (Westphalien supérieur) et de l'assise de Rive-de-Gier (Stéphanien inférieur).

Tenant compte des observations de P. Bertrand, nous sommes amenés, par nos propres investigations, à donner les précisions suivantes, qui modifient certaines de ses conclusions.

1. La partie supérieure du Westphalien D de P. Bertrand (ou zone à *Mixoneura*) dans la Sarre, c'est-à-dire là où cette assise a été prise comme type, est essentiellement caractérisée : « par la présence en masse des *Mixoneura* du type de l'*ovata* (*M. sarana* et *M. Deflinei* P. B.) ». Le *M. sarana* se manifeste déjà dans les Flambants inférieurs et s'éteint à la base de l'assise de Sarrelouis où il a été trouvé une fois (La Houve). La fréquence des *Pecopteris* du groupe *Danæites* (*P. crenulata* Brong., *P. saræfolia-Röhli*, *P. saræpontana* Stur), de *P. longifolia* Brong. et de *P. micro-Miltoni* P. B., l'abondance de *Mariopteris Leharlei* Corsin et de *M. nervosa* Brong., qui persistent dans toute l'épaisseur

([5]) Cette Note est extraite d'un Mémoire qui paraîtra ultérieurement.

([*]) Séance du 5 décembre 1949.

([1]) *Comptes rendus*, **167**, 1918, p. 689; **170**, 1920, p. 331; **175**, 1922, p. 770; **183**, 1926, p. 1349.

([2]) P. Bertrand, *Congr. Intern. Stratigr. Carbonif. Heerlen*, 1937, p. 65.

des zones de Saint-Avold et de Faulquemont, contribuent à caractériser cette assise. Signalons, en outre, dans tout le Westphalien D, la présence d'espèces banales comme *Alethopteris serli-lonchitifolia* P. B. et *Linopteris neuropteroides* Gutb.

D'autre part, l'apparition, en petit nombre, d'espèces stéphaniennes (*Pecopteris* cyatheoïdes, *P. polymorpha* Brong., *P. lamurensis* Heer, *Odontopteris Reichi* Gutb., etc.,) à la partie tout à fait supérieure de la zone de Saint-Avold (au toit de la veine Aspen-Théodore ou de la veine Heinrich de Püttlingen) confère à la zone de Faulquemont qui la surmonte le caractère d'une zone de passage au Stéphanien.

P. Bertrand note, en outre, qu'il n'a jamais trouvé le *Callipteridium pteridium* Schl. dans le Westphalien D. Cependant certains auteurs l'ont signalé mais, dans ce cas, il se trouverait immédiatement sous le conglomérat de Holz.

Quant à la faune limnique, étudiée par G. Waterlot, elle est pauvre et se borne, jusqu'à présent, à une seule espèce locale, l'*Anthracomya Weissi* Geinitz.

2. Or, on trouve, dans la flore des Anthracites de Molières ([3]) (couches I à X) du Gard, que P. Bertrand avait assimilée à son Westphalien D, une grande abondance d'un autre *Mixoneura*, le *M. flexuosa* Gr'E. Il est accompagné d'espèces non moins abondantes, telles que : *Pecopteris lamurensis*, *P. arborescens* Schl., *P. unita* Brong, *P. polymorpha*, *P. Plückeneti* Schl., *Callipteridium pteridium*, *Sphenophyllum emarginatum* Sternberg, *Sphenoph. majus* Brong. et des Sigillaires cannelées.

3. Le Stéphanien inférieur en Sarre et Lorraine (Assise de Sarrelouis ou Ottweiler inférieur) et dans le Gard (Série supérieure de Molières) a pour caractéristiques : la fréquence de *Pecopteris lamurensis*. *P. arborescens*, *P. polymorpha*, *P. unita* et *P. Plückeneti*; la présence d'*Odontopteris Reichi*, *Zygopteris erosa* Gutb., *Sphenophyllum oblongifolium* Germar, *Callipteridium pteridium*; la co-existence de *Sigillaria Brardi* Brong. et des Sigillaires cannelées; l'extinction totale des *Mariopteris*.

Remarquons, enfin, que si P. Bertrand admet en 1920 ([1]) que l'assise de Rive-de-Gier (Stéphanien inférieur) est marquée par l'extinction de *Mixoneura flexuosa*, il reconnaît en 1937 ([2]), et notamment pour le Gard, la présence dans cette assise d'un *Mixoneura* qu'il appelle aff. *sarana-Deflinei*. Or, au cours de la révision des flores du Stéphanien dans le bassin même de la Loire, nous avons fréquemment reconnu *M. flexuosa* dans l'assise de Rive-de-Gier.

4. On remarque donc que, à part la grande fréquence du *Mixoneura flexuosa*, qui peut être considérée comme un accident local, la flore des Anthracites de Molières offre toutes analogies avec celle du Stéphanien inférieur des Bassins sarro-lorrain et du Gard et non pas avec celle du Westphalien D.

L'abondance de *P. lamurensis*, *P. arborescens*, *P. unita*, *P. Plückeneti*, *P. poly-*

([3]) P. Bertrand, *Livr. Jub. Cent. Soc. géol. France*, 1930, p. 121.

morpha, la présence de *Callipteridium pteridium* (jamais trouvé avec certitude dans le Westphalien), l'absence totale de *Mariopteris* dans les Anthracites de Molières, plaident en faveur du rajeunissement de ces couches. On peut donc conclure que les Anthracites de Molières appartiennent au Stéphanien inférieur (ou Assise de Rive-de-Gier) et non au Westphalien en D où les avait placés P. Bertrand.

La nature de la faune limnique à *Estheria cebennensis* Gd' Eury et à *Leaia Baentschi* Beyr., si caractéristique des Anthracites de Molières, conduit à la même conclusion, ces deux espèces étant, la première à la Mure, la seconde en Sarre, nettement associées à la flore de Rive-de-Gier.

5. Quant à la flore de l'étage stérile de Gagnières, immédiatement inférieur aux Anthracites de Molières et si riche en *Estheria cebennensis*, elle est, au contraire, très pauvre. Cependant P. Bertrand y a signalé : *Linopteris neuropteroides*, *Rhacopteris Busseana*, *P. saræfolia* P. B., *Callipteridium* sp., *Dorycordaites* et *Lepidodendron rimosum* Sternb.

P. Bertrand assigne, à cette formation, un âge Westphalien D à cause de la présence de *Linopteris neuropteroides*, de *Rhacopteris Busseana* et surtout de *P. saræfolia*. Si l'on remarque que le *Linopteris neuropteroides* se trouve fréquemment dans le Stéphanien, que le *Rhacopteris Busseana* n'est pas une plante bien caractéristique, il ne reste que le *P. saræfolia* pour placer cette assise dans un équivalent de l'assise de la Houve. Nous avons examiné, à nouveau, les échantillons rapportés à *P. saræfolia* par P. Bertrand. Ce ne sont que des petits fragments (quelques pinnules) pouvant tout aussi bien être déterminés *P. Daubrei*, par exemple. L'argument le plus déterminant, en faveur du rattachement du Stérile de Gagnières au Westphalien D, tombe donc. Et, puisqu'on y trouve déjà le *Callipteridium*, il paraît tout aussi logique de considérer ce stérile comme appartenant aussi au Stéphanien inférieur.

6. Nous pensons que la seule présence du genre *Mixoneura* en grande abondance ne suffit pas pour affirmer que les terrains qui le renferment appartiennent au Westphalien D. En effet, le *Mixoneura ovata* (Westphalien C), le *M. sarana* (Westphalien D), le *M. flexuosa* (Stéphanien A) et le *M. neuropteroides* (Stéphanien B) ne constituent que des formes correspondant à des stades de l'évolution d'une même plante dans le temps. Par suite, on trouve ces différentes formes à des niveaux successifs dans le terrain houiller, et il est toujours possible que certaines d'entre elles, en certains points de la forêt carbonifère, explosent brusquement. Ainsi s'expliqueraient les maxima de *M. sarana* dans la Sarre (Westphalien D) et de *M. flexuosa* dans les Anthracites de Molières du Gard (Stéphanien A).

7. Il résulte de ceci que le bassin du Gard doit être considéré comme ne contenant que des dépôts stéphaniens et que la sédimentation houillère n'y a commencé, comme à Saint-Étienne, à Carmaux, à Brassac, à la Mure, qu'avec l'assise de Rive-de-Gier.

M. **Maurice Caullery** dépose sur le Bureau le volume des *Comptes rendus* du *XIIIe Congrès International de Zoologie*, qui s'est tenu à Paris, du 21 au 27 juillet 1948, et dont il présidait le Comité exécutif.

NOMINATIONS.

Par l'unanimité des suffrages, M. **Gaston Ramon** est désigné pour faire partie du Conseil d'Administration de l'École Nationale Vétérinaire d'Alfort, en remplacement de M. *Emmanuel Leclainche*, qui désire se retirer.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Alfred Chapuis et Edmond Droz. *Les Automates. Figures artificielles d'hommes et d'animaux. Histoire et technique* (présenté par M. Pierre Chevenard).

2° Centre de recherches et d'études océanographiques. *Contributions*.

3° Henri Varcollier. *La théorie de la propagation ellipsoïdale et ses possibilités. Relativité, quanta, gravitation.*

4° Jaroslav Pantofliček. *Vyrovnavaci počet statickou methodou.*

ALGÈBRE. — *Le produit complet et la théorie de la ramification : extramodules ; résumé de l'ancienne théorie.* Note de M. **Marc Krasner**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Je conserve la terminologie et les notations de ma Note précédente (¹).

1. Soient $S^\star$ un corpoïde commutatif sans torsion (²) et s un sous-corpoïde de $S^\star$ dont $S^\star$ soit une extension galoisienne (²) de degré fini (²). Considérons les vecteurs $A=(a', a'', \ldots, a^{(m)})$ $(a^{(i)}\in S^\star)$ dans $S^\star$. Deux m-vecteurs $A_1=(a'_1, a''_1, \ldots, a_1^{(m)})$ et $A_2=(a'_2, a''_2, \ldots, a_2^{(m)})$ seront dits *addibles* si, pour tout i, $a_1^{(i)}$ et $a_2^{(i)}$ le sont ; et, dans ce cas, leur somme A_1+A_2 sera, par définition $(a'_1+a'_2, a''_1+a''_2, \ldots, a_1^{(m)}+a_2^{(m)})$. $\sigma^\star$ étant un automorphisme de $S^\star/s$, le conjugué (dans $S^\star/s$) $\sigma^\star.A$ de A sera $(\sigma^\star.a', \sigma^\star.a'', \ldots, \sigma^\star.a^{(m)})$. Si $s\subset S\subset S^\star$, on notera $\langle A\rangle_S$ l'ensemble des conjugués de A dans $S^\star/S$.

Deux couples $e_1^\star=(A_1, \sigma_1^\star)$ et $e_2^\star=(A_2, \sigma_2^\star)$, où A_1, A_2 sont deux m-vecteurs dans $S^\star$, et où $\sigma_1^\star$, $\sigma_2^\star$ sont deux éléments du groupe de Galois $G_{S^\star/s}$ de $S^\star/s$, sont dites *composables* si A_1 et A_2 sont addibles ; et, dans ce cas, leur composé $e_1^\star e_2^\star$ est, par définition, le couple $(A_1+\sigma_1^\star.A_2, \sigma_1^\star\sigma_2^\star)$. Un ensemble E de tels

---

(¹) *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1103.

(²) *Voir* mes Notes des *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 345-347 et 473-476.

couples est dit un *extramodule vectoriel* (ou *m-vectoriel*, s'il faut préciser m) *de* $S^\star/s$ s'il est un groupe par rapport à cette composition. L'ensemble A_E des premières coordonnées A des $e^\star=(A, \sigma^\star)\in E$ sera dit le *support* de E, et l'ensemble G_E des secondes coordonnées des $e^\star\in E$ en sera dit le *groupe*. Le groupe $\mathfrak{J}^E$ des $\sigma^\star\in G_{S^\star/s}$ tels que $(0, \sigma^\star)\in E$ sera dit le *groupe unitaire* de E, et l'ensemble U^E des $(0, \sigma^\star)\in E$ sera dit *l'extramodule unitaire* de E. Si l'on identifie un $A\in A_E$ avec l'ensemble des $e^\star\in E$ de la forme $e^\star=(A, \star)$, A_E s'identifie avec $E\,|\,U_E$. Ceci posé, le groupe de permutations $\lambda_{e^\star}=\{x\to A+\sigma^\star.x\}$ de A_E, induites par les $e^\star=(A, \sigma^\star)\in E$, s'identifie avec le groupe quotient $[E/U^E]$ de E par U^E. Ce groupe de permutations, noté $[E]$, sera dit le *quotient réduit* de E, et les groupes, qui sont des quotients réduits de quelque extramodule vectoriel seront dits *groupes vectoriels extramoduliformes*. D'autre part, l'hypergroupe quotient droit E/U^E de E par U^E, qui n'est autre chose que l'hypergroupe de $[E]$, sera noté $H(E)$ et sera dit l'*hypergroupe* de E.

Les hypergroupes de la forme $H(E)$ seront dits *hypergroupes vectoriels extramoduliformes*. Si S^E est le sous-corpoïde de $S^\star$ appartenant à $\mathfrak{J}^E$, les éléments de $H(E)$ sont de la forme $e=(A, \sigma)$, où A parcourt A_E, et où σ parcourt $G_E/\mathfrak{J}^E\subseteq G_{S^E/s}$. Si $e_1=(A_1, \sigma_1)$ et $e_2=(A_2, \sigma_2)$ sont $\in H(E)$, $e_1 e_2$ est l'ensemble des $(A_1+\sigma_1^\star.A_2, \sigma_1^\star\sigma_2)$, où $\sigma_1^\star\in G_{S^\star/s}$ parcourt σ_1. Si tout $\sigma\in G_E/\mathfrak{J}^E$ conserve tout élément du corps R^E de S^E, $H(E)$ est dit *linéaire*, et si $G_E/\mathfrak{J}^E$ se réduit à l'isomorphisme identique 1_{S^E} de S^E, auquel cas A_E est un module M_E dans $S^\star$, stable par rapport aux $\sigma^\star\in G_{S^\star/S^E}$, $H(E)$ est dit *moduliforme*. Alors, la loi de composition dans $H(E)$ est $(A_1, 1_{S^E})(A_2, 1_{S^E})=(A_1+\langle A_2\rangle_{S^E}, 1_{S^E})$; $H(E)$ est complètement déterminé, dans ce cas, par la donnée de $A_E=M_E$ et de S_E, et sera noté $(M_E; S^E)$. Le groupe $[E]$ sera dit, dans les cas correspondants, S^E-*linéaire* ou S^E-*moduliforme*. Dans le cas moduliforme, $[E]$ est engendré par les translations $\{x\to\mu+x\}$ $(\mu\in M_E)$ de M_E et par les permutations $\{x\to\sigma^\star.x\}$ de M_E, induites par les automorphismes $\sigma^\star\in G_{S^\star/S^E}$, et la donnée de M_E et de S^E le détermine, ce qui permet de le noter $[M_E; S^E]$. Si $m=1$, on supprimera dans les termes précédents le mot *vectoriel*.

Si S est un corpoïde entre S^E et $S^\star$, le groupe $L_S(E)$ des éléments $e^\star=(A, \sigma^\star)$ de E tels que $\sigma^\star$ conserve tout élément du corps R de S, est dit le *noyau linéaire* de E sur S. $[L_S(E)]$ et $H(L_S(E))$ sont dits le *quotient* S-*linéaire* et l'*hypergroupe* S-*linéaire* de E. L'ensemble M_E des $A\in A_E$ tels que $(A, 1_{S^\star})\in E$, est dit le *module* de E. Il est stable par rapport à $G_{S^\star/S^E}$, et, *a fortiori*, par rapport à $G_{S^\star/S}$. $[M_E; S]$ est un sous-groupe moduliforme de $[E]$, dit le *quotient* S-*moduliforme de* E, et son hypergroupe $(M_E; S)$, qui est moduliforme, est dit l'*hypergroupe* S-*moduliforme de* E.

Si $S^\star/s$ est une surextension galoisienne commune de deux extensions galoisiennes $S_1^\star/s$ et $S_2^\star/s$, des extramodules E_1 de $S_1^\star/s$ et E_2 de $S_2^\star/s$ sont dits *équivalents* si leurs supports coïncident et si, pour tout élément A de leur support commun, l'ensemble des $\sigma_1^\star\in G_{S_1^\star/s}$ tels que $(A, \sigma_1^\star)\in E_1$ et l'ensemble des

$\sigma_2^\star \in G_{S_2^\star/s}$ tels que $(A, \sigma_2^\star) \in E_2$ sont induits par un même ensemble des $\sigma^\star \in G_{S^\star/s}$. E_1 et E_2 sont équivalents si, et seulement si $H(E_1) = H(E_2)$, et cette équivalence entraîne $[E_1] = [E_2]$: en effet, E est l'ensemble des $(A, \sigma^\star)$ tels que $(A, \sigma) \in H(E)$ et que $\sigma^\star \in G_{S^\star/s}$ induise σ.

2. Dans mes Notes antérieures, citées à la fin de ma Note précédente [1], j'ai défini, pour une extension algébrique finie K d'un corps valué (que je supposerai ici complet) k (le corps de Galois de K/k sera noté $K^\star$), divers hypergroupes caractéristiques : l'hypergroupe d'*inertie* T, formé par les $\sigma \in G_{K/k}$ tels que $|\alpha| \leqq 1$ $(\alpha \in K)$ entraîne $|\sigma.\alpha - \alpha| < 1$; l'hypergroupe *de ramification* V, formé par les $\sigma \in G_{K/k}$ tels que, pour tout $\alpha \in K$, on ait $|\sigma.\alpha - \alpha| < |\alpha|$; un $\alpha \in K$ étant fixé (*théorie extrinsèque de ramification*), et $v_0^{(\alpha)} < v_1^{(\alpha)} < \ldots < v_{m^\alpha-1}^{(\alpha)} = +\infty$ étant toutes les valeurs qui sont prises par $v_\alpha(\sigma) = \omega(\sigma.\alpha - \alpha) = -\operatorname{Log}|\sigma.\alpha| - \alpha|$ quand σ parcourt $G_{K/k}$, le $q^{\text{ième}}$ *hypergroupe de décomposition* $Z_q^{(\alpha)}$ *en* α, formé par les $\sigma \in G_{K/k}$ tels que $v_\alpha(\sigma) \geqq v_q^{(\alpha)}$, ainsi que les $q^{\text{ièmes}}$ hypergroupes *d'inertie* $T_q^{(\alpha)} = Z_q^{(\alpha)} \cap T$ et *de ramification* $V_q^{(\alpha)} = Z_q^{(\alpha)} \cap V$ en α; et, enfin, d'autres hypergroupes $\mathfrak{V}_q (q = 0, 1 \ldots, m; \mathfrak{V}_0 = V)$ dits *caractéristiques*, dont je ne rappelle pas la définition, qui ne dépendent que de K/k (ils constituent, avec T et V, la *théorie intrinsèque de ramification*) et ont la propriété suivante : il existe un ensemble fini $\mathfrak{a} \subset K$ tel que, pour tout $q = 0, \ldots, m$ et, pour tout $\alpha \in \mathfrak{a}$, il existe un indice $i(q, \alpha)$ de manière que $\mathfrak{V}_q = \cap V_{i(q-1, \alpha)+1}^{(\alpha)} = \cap V_{i(q, \alpha)}^{(\alpha)}$, l'intersection étant étendue aux $\alpha \in \mathfrak{a}$. Soient s, S, $S^\star$ les squelettes [2], r, R, $R^\star$ les corps de restes et $\mathfrak{m}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{M}^\star$ les modules de valuation des k, K, $K^\star$, et soit $\mathfrak{P}^\star$ l'idéal premier de $K^\star$. Si $\alpha^\star \in K^\star$, notons $\overline{\alpha^\star}$ son reste squelettique, autrement dit la classe de congruence multiplicative (mod. $\mathfrak{P}^\star$) à laquelle il appartient. Si $\alpha \in K$ et si $\sigma \in G_{K/k}$, $\overline{\sigma.\alpha}$ ne dépend, puisque σ conserve la valuation que des σ et $\overline{\alpha}$; $\overline{\sigma} = \{\overline{\alpha} \rightarrow \overline{\sigma, \alpha}\}$ est un isomorphisme de S/s dans $S^\star$, et l'on prouve que $\overline{\sigma_1 \sigma_2} = \overline{\sigma_1}\, \overline{\sigma_2}$ $(\sigma_1, \sigma_2 \in G_{K/k})$ et que $\sigma \rightarrow \overline{\sigma}$ est une application de $G_{K/k}$ *sur* $G_{S/s}$. Comme $\overline{\sigma} = 1_S$ équivaut à $\sigma \in T$, $\sigma T \rightarrow \overline{\sigma}$ est un isomorphisme de $G_{K/k}/T$ sur $G_{S/s}$.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les sous-groupes centraux d'un produit complet de groupes abéliens*. Note de M. **Leo Kaloujnine**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Dans la présente Note je me servirai des notions et des résultats énoncés dans une Note de Kaloujnine-Krasner [1]. (Ces notions et ces résultats seront précisés autant que cela sera nécessaire pour la compréhension.)

H étant un groupe, une suite $H = H_0 \supset H_1 \supset \ldots \supset H_s$ de sous-groupes de H est dite une *suite de composition incomplète*, si :

---

(1) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 806-808.

1° Pour tout i, H_i est invariant dans H_{i-1} ;

2° H_s est anti-invariant dans H.

Soit H′ un autre groupe avec une suite de composition incomplète

$$H' = H'_0 \supset H'_1 \supset \ldots \supset H'_s$$

de la même longueur s. Soit pour tout i, φ_i (resp. φ'_i) un homomorphisme de H_{i-1} (resp. H'_{i-1}) sur un même groupe Γ_i, le noyau de φ_i (resp. φ'_i) étant H_i (resp. H'_i). Un isomorphisme γ de H sur H′ est dit $(\Gamma_1, \Gamma_2, \ldots, \Gamma_s)$-*isomorphisme* si, pour tout i, on a $\varphi_i = \varphi'_i \gamma$. En particulier, si l'on a $H = H'$ et, pour tout i, $H'_i = H_i$ et $\varphi'_i = \varphi_i$, un automorphisme γ de H sera dit un $(\Gamma_1, \Gamma_2, \ldots, \Gamma_s)$-*automorphisme* si, pour tout i, on a $\varphi_i = \varphi_i \gamma$.

On vérifie sans peine la propriété fondamentale suivante : *Pour que tout automorphisme intérieur de* H *soit un* $(\Gamma_1, \Gamma_2, \ldots, \Gamma_s)$ *-automorphisme, il faut et il suffit que, pour tout* i, H_{i-1}/H_i *soit contenu dans le centre de* H/H_i. [Une telle suite est dite une *suite centrale*. Dans une suite centrale tout H_i est invariant dans H et, en particulier, H_s se réduit à l'unité. En outre, $(H_{i-1}/H_i) \simeq \Gamma_i$ est un groupe abélien.]

Soient $\Gamma_1, \Gamma_2, \ldots, \Gamma_s$ s groupes abéliens, et soit $\mathcal{G} = \Gamma_1 \circ \Gamma_2 \circ \ldots \circ \Gamma_s$ le produit complet des groupes abstraits Γ_i (¹). Considérons un sous-groupe transitif G de $\mathcal{G}$, tel que la suite canonique $G = G_0 \supset G_1 \supset \ldots \supset G_s$ de G soit une suite centrale. (Un tel sous-groupe transitif de $\mathcal{G}$ sera dit un *sous-groupe central de* $\mathcal{G}$. Pour les sous-groupes centraux G de $\mathcal{G}$ on a, en particulier, $G_s = G \cap \mathcal{G}_s = 1(\mathcal{G})$. Donc, un sous-groupe central est toujours schreierien (¹). Tout automorphisme intérieur $G \to aGa^{-1}$ (²) $(a \in G)$ de G est un $(\Gamma_1, \Gamma_2, \ldots, \Gamma_s)$-automorphisme, et, en vertu du théorème II (¹), il est induit par un automorphisme intérieur $\mathcal{G} \to \lambda_a \mathcal{G} \lambda_a^{-1}$ de $\mathcal{G}$ avec un $\lambda_a \in \mathcal{G}_s$. Posons $\bar{a} = a\lambda_a^{-1}$. $\bar{a}$ est permutable avec les éléments de G et le sous-groupe $\bar{G}$ engendré par les $\bar{a}$, a parcourant G, est contenu dans le centralisateur $\overline{G}$ de G dans $\mathcal{G}$. Or, puisque les images d'un $a \in G_{i-1}$ et de $\bar{a} = a\lambda_a^{-1} \in \bar{G}_{i-1}$ par l'homomorphisme canonique de $\mathcal{G}_{i-1}$ sur Γ_i coïncident, l'homomorphisme canonique de $\bar{G}_{i-1}$ dans Γ_i est un homomorphisme sur Γ_i et $\bar{G}$ est un sous-groupe transitif de $\mathcal{G}$. Il en résulte que $\overline{G}$ est transitif.

Inversement, soit G un sous-groupe transitif de $\mathcal{G}$ dont le centralisateur $\overline{G}$ dans $\mathcal{G}$ soit transitif. Pour tout $a \in G$ il existe un élément $\bar{a} \in \overline{G}$ contenu dans la classe à droite $a\mathcal{G}_s$ de $\mathcal{G}$ suivant $\mathcal{G}_s$. Posons $\lambda_a = \bar{a}^{-1} a \in \mathcal{G}_s$. L'automorphisme $\mathcal{G} \to \lambda_a \mathcal{G} \lambda_a^{-1}$ induit dans G un automorphisme qui coïncide avec l'automorphisme intérieur $G \to aGa^{-1}$ de G. Ainsi, tout automorphisme inté-

(²) $G \to aGa^{-1}$ désigne évidemment l'application $g \to aga^{-1}$ (g parcourant G). Cette écriture qui ne prête dans notre cas à aucune confusion sera également employée dans la suite.

rieur de G est un $(\Gamma_1, \Gamma_2, \ldots, \Gamma_s)$-automorphisme (relativement à sa suite canonique) et G est un sous-groupe central de $\mathcal{G}$. Ceci démontre le

THÉORÈME I. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'un sous-groupe transitif* G *de* $\mathcal{G}$ *en soit un sous-groupe central est que le centralisateur* $\bar{G}$ *de* G *dans* $\mathcal{G}$ *soit un sous-groupe transitif de* $\mathcal{G}$.

De ce théorème résultent les propriétés suivantes d'un sous-groupe central G de $\mathcal{G}$:

1° *Le centralisateur* $\bar{G}$ *de* G *est un sous-groupe central de* $\mathcal{G}$. (En effet, $\bar{\bar{G}} \supseteq G$ est un sous-groupe transitif de $\mathcal{G}$.)

2° $\bar{\bar{G}} = G$ (car $\bar{\bar{G}}$ est central, donc schreierien dans $\mathcal{G}$).

3° *Le seul élément de* $\mathcal{G}_s$ *permutable avec les éléments de* G *est l'unité de* $\mathcal{G}_s$. [En effet, $\mathcal{G}_s \cap \bar{G} = 1(\mathcal{G}_s)$, $\bar{G}$ étant schreierien].

4° *L'élément* $\lambda_a \in \mathcal{G}_s$ *tel que l'automorphisme* $G \to \lambda_a G \lambda_a^{-1}$ *coïncide avec l'automorphisme intérieur* $G \to a G a^{-1}$ *est univoquement déterminé par* a. (Ceci résulte de 3°). *L'application* $a \to \lambda_a$ *est un homomorphisme de* G *dans* $\mathcal{G}_s$ *dont le noyau est le centre de* G.

5° *L'application* $\gamma = \{a \to \bar{a} = a\lambda_a^{-1}\}$ *est un anti-isomorphisme de* G *sur* $\bar{G}$. [En effet, si $a, b \in G$, on a, puisque $\bar{a} = a\lambda_a^{-1} \in \bar{G}$ est permutable avec b, $\bar{a}\bar{b} = a\lambda_a^{-1} b \lambda_b^{-1} = ba\lambda_a^{-1}\lambda_b^{-1} = (ba)(\lambda_b\lambda_a)^{-1} = \overline{ba}$]. φ_i (resp $\bar{\varphi}_i$) désignant l'homomorphisme canonique de G_{i-1} (resp $\bar{G}_{i-1}$) sur Γ_i, on a $\varphi_i = \bar{\varphi}_i \gamma$. [On peut dire que γ *est un* $(\Gamma_1, \Gamma_2, \ldots, \Gamma_s)$-*anti-isomorphisme de* G *sur* $\bar{G}$].

THÉORIE DES GROUPES. — *Les images homomorphes des groupoïdes de Brandt et l'immersion des semi-groupes.* Note de M. **Dov Tamari**, présentée par M. Élie Cartan.

Opérations canoniques. — On peut munir un ensemble quelconque E d'une opération triviale, dite canonique de dimension 0, où chaque élément est idempotent et où deux éléments distincts ne sont pas composables. On définit dans $E \times E$ une opération binaire, dite canonique de dimension 1, par $(k, l)(m, n) = (k, n)$ si $l = m$, et non composables si $l \neq m$. $E \times E$ devient ainsi un groupoïde de Brandt $\mathcal{B}$ de l'ordre 1 [1], et inversement on peut identifier un tel $\mathcal{B}$ avec un $E \times E$ muni de son opération canonique, où $E \simeq E_{\mathcal{B}} = \Delta$ [$E_{\mathcal{B}}$ est l'ensemble d'unités [2] de $\mathcal{B}$]. Cette opération associative [2] appliquée aux sous-ensembles de $\mathcal{B}$ est justement la composition des fonctions.

---

(1) L'ordre 1 suffit. Un groupoïde de Brandt général est un ensemble $\mathcal{G} \times \mathcal{B}$ ($\mathcal{G}$ un groupe quelconque) muni de l'opération $(g_1, b_1)(g_2, b_2) = (g_1 g_2, b_1 b^2)$ si $b_1 b_2$ a un sens.

(2) Dans le sens de BRANDT, *Ueber eine Verallgemeinerung des Gruppenbegriffes* (*Math. Ann.*, **96**, 1926, p. 360.) *Cf.* R. CROISOT, *Une interprétation des relations d'équivalence dans un ensemble* (*Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 616).

Ensemble quotient $\mathcal{B}' = \mathcal{B}/\mathcal{R}$ d'un ensemble produit $E \times E$, où $\mathcal{R}$ est une partition de $\mathcal{B}$. — Notons : *l'application canonique* de $\mathcal{B}$ dans $\mathcal{B}'$ par [..] à $A \subset \mathcal{B}$ correspond univoquement $[A] \subset \mathcal{B}'$ ([3]); *l'image réciproque complète* de $A' \subset \mathcal{B}'$ par $\langle A' \rangle \subset \mathcal{B}'$; la *$\mathcal{R}$-saturation* de A par $\langle [A] \rangle = \overline{A} \subset \mathcal{B}$; *l'opération déduite de $\mathcal{B}$ par* $A'.B' = [\langle A' \rangle \langle B' \rangle] \subset \mathcal{B}'$ faisant de $\mathcal{B}'$ un *hyper-groupoïde partiel* et de $\mathfrak{P}(\mathcal{B}')$ un *groupoïde* ([4]). Des propriétés déjà utiles se rattachent à ces notions sans restriction sur $\mathcal{R}$ ([5]).

Les images homomorphes d'un $\mathcal{B}$ sont nécessairement des systèmes univalents (groupoïdes partiels) et elles sont épuisées par les $\mathcal{B}'$ univalents — à des isomorphismes près ([6]). L'univalence équivaut à $\alpha, \beta \in \mathcal{B}' \Rightarrow \exists (\gamma \in \mathcal{B}') (\langle \alpha \rangle \langle \beta \rangle \subset \langle \gamma \rangle)$. En général l'opération directe est partielle et (complètement) non associative, les opérations inverses sont multivalentes et chaque élément possède des unités à droite et à gauche et des inverses non univoquement déterminés. Parmi les $\mathcal{B}'$ on peut distinguer entre autres ceux qui sont :

1° des *groupoïdes* : $\langle \alpha \rangle \langle \beta \rangle \neq \emptyset$; chaque élément a des unités bilatères;

2° des *associatifs* ou *demi-groupes partiels* comprenant entre eux les *associatifs simplifiables* et en particulier des $\mathcal{B}$;

3° des *demi-groupes* : une condition *suffisante* est $\alpha, \beta, \gamma \in \mathcal{B}' \Rightarrow \langle \alpha \rangle \langle \beta \rangle \langle \gamma \rangle \neq \emptyset$;

4° des *semi-groupes* ([6]) : ce cas entraîne l'existence et l'unicité d'un élément neutre ε et des inverses $\alpha^{-1} = [\overset{-1}{\langle \alpha \rangle}]$ bilatères, d'où la

Proposition 1. — *Si un semi-groupe est image homomorphe d'un $\mathcal{B}$, il est un groupe.*

$U = \langle \varepsilon \rangle$ définit une équivalence dans E compatible avec l'opération canonique dans $\mathcal{B}$, parce que $U \supset \Delta$, $U \supset \overset{2}{U}$ et $U = \overset{-1}{U}$. On peut donc se limiter au cas *séparé* $U = \Delta$ ([7]); les $\langle \alpha \rangle$ seront alors des applications biunivoques entre parties de E.

Proposition 2. — *Chaque groupe est image homomorphe d'un* $\mathcal{B} = G \times G$.

Démonstration. — On considère le *tableau de groupe* dans sa *forme normale*; c'est l'application de $G \times G$ sur G : $(g_1, g_2) \rightarrow g_1 g_2^{-1}$. Les cases du *tableau* remplies par le même élément constituent une classe.

([3]) Cette définition et les suivantes valent aussi pour les éléments.

([4]) $\mathcal{B}'$ est un système *multivalent*, $\mathfrak{P}(\mathcal{B}')$ son *uniformisateur* [*cf.* J. Kuntzmann, *Contribution à l'étude des systèmes multiformes* (*Ann. Fac. Sc. Toulouse*, 1939, p. 155)]. *Groupoïde = groupoïde de Ore* sauf dans la notion *groupoïde de Brandt* [*cf.* P. Dubreil, *Algèbre*, p. 27, note (1)]. Le problème de la terminologie devient urgent.

([5]) *Cf.* ma conférence *Sur l'immersion d'un semi-groupe dans un groupe topologique* [*Colloque international d'Algèbre*, Paris, septembre 1949 (sous presse)].

([6]) C'est l'analogue du problème des *groupes homomorphes à un demi-groupe donné* résolu par P. Dubreil, *Contribution à la théorie des demi-groupes* (*Mém. Ac. Sci. France*, 63, 1941) p. 1-52 et son *Algèbre*, p. 154.

([7]) *Cf.* N. Bourbaki, *Topologie générale*, Chap. II, p. 86.

PROPOSITION 3. — *Pour qu'un semi-groupe puisse être plongé dans un groupe, il faut et il suffit qu'il soit image homomorphe d'une partie d'un* $\mathcal{B}$ ([8]).

Généralisations. — 1° *Représentation des groupes.* — Outre la représentation d'un groupe G par le $\mathcal{B} = G \times G$ (proposition 2) il y a d'autres représentations fidèles par des $\mathcal{B}$ qui sont des *extraits suffisants* d'un *tableau de groupe normal* dans lequel on a supprimé des lignes et des colonnes correspondantes.

2° *Opérations canoniques de dimension d.* — On peut faire correspondre de manières différentes à certains ensembles de $d+1$ points de E^{d+1}, dits complètement composables, un autre point de E^{d+1}, resp. aux $d+1$ simplexes S^d de dimension d sur l'ensemble des sommets E un autre S^d ([9]). En définissant convenablement une *composabilité partielle* on peut obtenir les *complexes* et l'opération *bord* de la topologie algébrique est une telle opération.

3° *Les divisions en classes* les plus générales d'un ensemble E ont été définies comme des applications univoques de E dans $\mathfrak{P}(E)$. On peut appeler *classification de dimension d* dans E une application univoque du $E^{(d+1)}$ ([10]) des S^d dans $\mathfrak{P}(E)$, et *classification jusqu'à la dimension d* l'ensemble de toutes les *classes des dimensions* $\leq d$. On obtient ainsi des relations $(h+2)$ — aires $(h \leq d)$ dans E. Le lien avec la géométrie est évident.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Existence des fonctions d'allure donnée sur une surface de Riemann arbitraire.* Note (*) de M. **LEO SARIO**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

1. La première question qui se pose dans l'édification de la théorie des fonctions sur une surface de Riemann arbitraire est l'existence des fonctions possédant des singularités données.

Dans le cas où la surface est close, la construction des fonctions se laisse notoirement effectuer par le procédé alterné de Neumann ([1]). Ce procédé est encore utilisable sur les surfaces ouvertes de genre fini, celles-ci étant toujours prolongeables sur des surfaces closes. Pour les surfaces de genre infini cette inclusion n'est plus possible. Pourtant, si la mesure harmonique de la frontière est nulle (le type de la surface est parabolique), le procédé de Neumann peut être encore employé, les fonctions se comportant alors, d'après M. Nevan-

---

([8]) C'est l'équivalent des conditions de MALCEV, *Ueber die Einbettung von assoziativen Systemen in Gruppen* (*Rec. Math. Moscou*, **6**, 1939, p. 331).

([9]) Les ensembles $E^{(d)}$ diffèrent suivant que les S^{d-1} sont orientés ou non, ou des ensembles ordonnés (E^d est un $E^{(d)}$). Aux points des *diagonales* de E^d et de ses E^h $(h<d)$ sous-jacents correspondent les simplexes dégénérés resp. les unités de dimensions différentes.

(*) Séance du 28 novembre 1949.

([1]) *Vorlesungen über Riemanns Theorie der Abelschen Integrale*, Leipzig, 1884, p. 452-466.

linna ([2]), comme si la frontière n'existait pas. Si le type de la surface est hyperbolique, il n'en est plus ainsi.

Nous proposerons une méthode par laquelle cette difficulté peut être évitée. Elle nous donne, indépendamment du type ou genre de la surface, l'existence des fonctions possédant, dans le sens du théorème ci-dessous, aussi bien les singularités données dans l'intérieur de la surface qu'une allure arbitraire quand on tend vers sa frontière.

2. Soit F une surface de Riemann quelconque. Sur F soit F_0 un domaine compact ou non compact ([3]) dont l'ensemble des points frontières intérieurs à F est constitué par un nombre fini de courbes simples fermées analytiques. Le complément $G = F - F_0$ se compose alors d'un nombre fini k de domaines G_i $(i = 1, \ldots, k)$ disjoints, compacts ou non compacts. Soit α_i la partie commune des frontières de F_0 et G_i.

Dans chaque G_i soit une fonction u_i donnée, s'annulant sur α_i, harmonique uniforme non constante au voisinage de α_i, possédant ailleurs des singularités quelconques et, si G_i est non compact, une allure arbitraire quand on tend vers la partie commune des frontières de F et G_i. Désignons par ds l'élément d'arc de α_i et par $\partial u_i/\partial n$ la dérivée normale de u_i sur la direction intérieure de G_i.

Théorème. — *Si la dérivée moyenne des fonctions u_i s'annule,*

$$\sum_{i=1}^{k} \int_{\alpha_i} \frac{\partial u_i}{\partial n}\, ds = 0, \tag{1}$$

il existe sur toute la surface F *des fonctions f qui jouissent des propriétés données par les u_i :*

1° *f est harmonique uniforme non constante hors des points singuliers des u_i;*

2° *la différence $f - u_i$ est harmonique uniforme bornée dans tout le domaine G_i et y possède une intégrale de Dirichlet finie.*

Dans le cas où F_0 est non compact, l'existence de f est toujours garantie, indépendamment de la condition (1). *Si celle-ci est satisfaite, f est bornée dans F_0 et y possède une intégrale de Dirichlet finie.*

La démonstration se base sur l'utilisation d'un procédé alterné, appliquée d'une part aux domaines G_i, d'autre part à un domaine F_1 contenant F_0 comme partie intérieure. La possibilité de la construction des fonctions en question dans G_i sera garantie par le lemme I ci-dessous.

3. Sur une surface de Riemann arbitraire F soit G un domaine non compact, l'ensemble α de ses points frontières intérieurs à F étant constitué d'un nombre fini de courbes simples fermées analytiques. Sur α soit donnée une

---

([2]) *Comm. Math. Helv.*, **22**, n° 4, 1949, p. 302-316.

([3]) F_0 est compact si chaque ensemble infini de points de F_0 possède au moins un point d'accumulation intérieur à F.

fonction f harmonique dans un voisinage de α. Soit encore d un nombre réel fini quelconque.

Lemme 1. — *Il existe toujours dans* G *une fonction* u *harmonique uniforme coïncidant sur* α *avec* f *et possédant la dérivée moyenne*

$$\int_{\alpha} \frac{\partial u}{\partial n} ds = d. \tag{2}$$

Dans le cas particulier $d = 0$, *la fonction* u *est bornée entre les limites*

$$\min_{\alpha} f \leq u \leq \max_{\alpha} f \tag{3}$$

et possède une intégrale de Dirichlet finie.

4. La démonstration de la convergence des fonctions dans le procédé alterné utilise le lemme 2 ci-dessous. F étant une surface de Riemann arbitraire et α un ensemble formé de points intérieurs, considérons toutes les fonctions harmoniques uniformes sur F.

Lemme 2. — *Il existe une constante positive* $q < 1$ *indépendante de* u *et telle que les oscillations*

$$S(u, F) = \underset{F}{\text{borne sup}}\, u - \underset{F}{\text{borne inf}}\, u,$$
$$S(u, \alpha) = \max_{\alpha} u - \min_{\alpha} u$$

sont liées par l'inégalité

$$S(u, \alpha) \leq q . S(u, F). \tag{4}$$

5. Le théorème ainsi obtenu permet certaines généralisations, relatives notamment à la multiformité des u_i et de f. Il a des applications au problème de la classification des surfaces de Riemann ouvertes et à la question de l'existence des intégrales abéliennes.

TOPOLOGIE. — *Compacité locale des espaces fibrés.*

Note de M. **Jean-Pierre Serre**, présentée par M. Élie Cartan.

Il est connu que toute extension d'un groupe compact par un groupe compact est elle-même compacte. Par contre le résultat analogue pour la compacité locale n'a été démontré pour la première fois qu'en 1948 par Vilenkin [1]. Dans cette Note, je me propose de montrer que ce dernier résultat est un cas particulier d'un résultat valable pour les espaces fibrés, à condition de définir ces derniers de façon moins restrictive qu'on ne le fait d'ordinaire.

1. *Espaces à groupes d'opérateurs.* — *Définition.* — Soit E un espace topologique séparé. On dit que G *opère sur* E (à droite), ou bien que E *est un espace à*

---

(1) *Doklady U. R. S. S.*, 1948, p. 135; *Math. Rev.*, 1948, p. 497.

groupe d'opérateurs G lorsque l'on s'est donné une application continue de $E \times G$ dans E : $(x, s) \to x.s$, telle que $x.(st) = (x.s).t$. Soit R l'ensemble de $E \times E$ formé des éléments de la forme $(x, x.s)$; R est le graphe d'une relation d'équivalence dans E, visiblement ouverte, et que nous noterons encore par R. L'espace quotient $E/R = B$ sera dit la *base* de E; pour que B soit séparé, il faut et il suffit que le graphe R soit fermé, condition que nous supposerons toujours satisfaite. On notera f l'application canonique de E sur B. C'est une application *ouverte*.

Enfin, nous dirons qu'un ensemble U de E est *large d'ordre* C (C étant une partie de G) si pour tout couple (x, x') de points équivalents de U, il existe $s \in C$ avec $x' = x.s$.

Lemme 1. — *Soit* U *un ouvert de* E *large d'ordre* C, C *étant un compact de* G. *Soit* $(x, x') \in R$, *tel que* $x \in U$ *et* $x' \in \overline{U}$. *Alors il existe un* $s \in C$ *avec* $x' = x.s$.

Soit $\mathcal{F}$ un filtre sur U convergent vers x'. Pour tout couple (V, F) où V parcourt le filtre des voisinages de x dans U et F le filtre $\mathcal{F}$, désignons par $\Phi(V, F)$ l'ensemble des $s \in C$ tels que $V.s \cap F \neq \emptyset$. On obtient ainsi une base de filtre sur C; si $s \in C$ est un point adhérent à cette base de filtre, on vérifie immédiatement, en utilisant la continuité de $(x, s) \to x.s$, que $x.s$ est adhérent à $\mathcal{F}$, ce qui entraîne bien $x.s = x'$.

Lemme 2. — *Ajoutons aux hypothèses du lemme* 1 *celles que* B *est compact et que* $f(U) = B$. *Alors* U *est* relativement compact.

Soit $\mathcal{F}$ un filtre sur $\overline{U}$ et b un point adhérent à $f(\mathcal{F})$. Choisissons un $x \in U$ tel que $f(x) = b$; on définit comme précédemment la base de filtre des $\Phi(V, F)$ [pour voir qu'aucun ensemble $\Phi(V, F)$ n'est vide, utiliser le lemme 1]. De même, si s est un point de C adhérent à cette base de filtre, $x.s$ est adhérent à $\mathcal{F}$, ce qui achève la démonstration.

Proposition 1. — *Un espace avec groupe d'opérateurs compact et base compacte est compact.*

On applique le lemme 2 au cas où $U = E$ et $C = G$.

Lemme 3. — *Ajoutons aux hypothèses du lemme* 1 *celle que* B *est localement compact. Alors* U *est* localement compact.

Soit $x \in U$ et soit K un voisinage compact de $f(x)$ contenu dans $f(U)$; l'ensemble $f^{-1}(K) \cap U$ est un voisinage de x dans U, relativement compact dans $f^{-1}(K)$, comme on le voit en appliquant le lemme 2 à ce dernier espace considéré comme espace à groupe d'opérateurs G. Il existe donc un voisinage compact de x contenu dans $f^{-1}(K) \cap U$, ce qui achève la démonstration.

En prenant $G = C$ et $E = U$, l'on obtient :

Proposition 2. — *Un espace avec groupe d'opérateurs compact et base localement compacte est localement compact.*

([2]) Cette définition m'a été communiquée par MM. N. Bourbaki et H. Cartan.

2. *Espaces fibrés principaux*. — *Définition* ([2]). — G étant un groupe topologique, on dit que E *est un espace fibré principal de groupe structural* G si E est un espace topologique séparé sur lequel opère G (à droite) de telle façon que l'axiome suivant soit vérifié.

(FP) Le graphe R de la relation d'équivalence définie par G est fermé; pour tout $(x, x') \in R$ il existe un seul élément de G $s = u(x, x')$, tel que $x' = x.s$; de plus u est une application continue de R dans G.

Exemple. — Soit Γ un groupe topologique séparé et G un sous-groupe fermé de Γ. Faisons opérer G à droite sur Γ. L'axiome (FP) étant visiblement satisfait, on obtient un espace fibré principal ayant pour base l'espace homogène Γ/G.

LEMME 4. — *Tout point $x \in E$ possède un voisinage ouvert large d'ordre* C, *où* C *est un voisinage quelconque de l'unité dans* G.

Cela résulte immédiatement de la continuité de l'application u au point (x,x).

THÉORÈME. — *Tout espace fibré principal de base et de groupe structural localement compacts est localement compact.*

En effet, soit C un voisinage compact de l'unité dans G et soit $x \in E$. D'après le lemme 4, il existe un ouvert U contenant x et large d'ordre C. Alors U vérifie les hypothèses du lemme 3, donc est localement compact, ce qui achève la démonstration.

COROLLAIRE 1. — *Si l'espace homogène d'un groupe topologique* Γ *par un sous-groupe localement compact est localement compact, le groupe* Γ *est lui-même localement compact.*

COROLLAIRE 2 (théorème de Vilenkin). — *Toute extension d'un groupe localement compact par un groupe localement compact est localement compacte.*

TOPOLOGIE. — *L'anneau de cohomologie d'un espace fibré et les classes caractéristiques*. Note de M. **GUY HIRSCH**, présentée par M. Élie Cartan.

1. La considération de la structure multiplicative de l'anneau de cohomologie d'un espace fibré permet de définir des invariants liés aux classes caractéristiques et aux *obstacles* de la théorie des sections dans les espaces fibrés.

2. Soit $\check{M}$ un espace fibré en fibres $\check{F}$, M étant l'espace de base ([1]). Soient P l'homorphisme induit dans les groupes d'homologie par la projection de $\check{M}$ sur M, P' la transposée de P, $\check{I}$ l'injection de $\check{F}$ dans $\check{M}$. Nous supposerons d'abord, dans cette première Note, que $\check{I}$ induit un *isomorphisme* du groupe d'homologie $\check{\mathfrak{H}}$ de $\check{F}$ dans le groupe d'homologie $\check{\mathfrak{H}}$ de $\check{M}$.

Il existe alors, en vertu de la théorie additive de l'homologie des espaces

([1]) Ces espaces seront supposés localement compacts, des polyèdres par exemple.

fibrés [2], un isomorphisme entre $\tilde{\mathfrak{H}}$ et le groupe

$$(1) \qquad \tilde{\mathfrak{H}}'_0 = \mathfrak{H}' \otimes \check{\mathfrak{H}}',$$

où $\mathfrak{H}'$, $\check{\mathfrak{H}}'$ et $\tilde{\mathfrak{H}}'$ sont les groupes de cohomologie de M, $\check{\mathrm{F}}$ et $\tilde{\mathrm{M}}$ [3]. Un pareil isomorphisme P'_0 pourra être défini de la manière suivante : désignons par $\tilde{U}(\check{z})$ un élément de $\tilde{\mathfrak{H}}'$, extension d'un $\check{z} \in \check{\mathfrak{H}}'$, générateur de l'anneau $\check{\mathfrak{H}}'$. On posera alors

$$(2) \qquad P'_0(\mathrm{x} \otimes \check{z}) = P'(\mathrm{x}) \cup \tilde{U}(\check{z}) \qquad \text{pour} \quad \mathrm{x} \in \mathfrak{H}'.$$

3. J'examine ici le cas où $\check{\mathrm{F}}$ a la même structure homologique qu'une sphère à h dimensions, ou, plus généralement, qu'un espace projectif *hypercomplexe* à p dimensions projectives [4], c'est-à-dire un anneau de cohomologie engendré par les puissances [5] (jusqu'à p inclusivement) d'une classe $\check{z}$ à h dimensions [6].

Dans ce cas (1) entraîne que [pour un choix de la classe $\tilde{u} = \tilde{U}(\check{z})$], à chaque classe de cohomologie $\tilde{Z}$ à m dimensions de $\tilde{\mathfrak{H}}'$ correspond dans $\mathfrak{H}'$ [par (2)] un ensemble de X_i à $m - ih$ dimensions ($i = 0, 1, \ldots, p$).

Il résulte aussi de (1) que si dans (2) on remplace $\tilde{u}$ par une autre extension $\tilde{v}$ de $\check{z}$, il existe un $z \in \mathfrak{H}'$ (à h dimensions) tel que

$$(3) \qquad \tilde{u} = \tilde{v} + P'(z);$$

et réciproquement, à un z arbitraire correspond une extension $\tilde{v}$ de $\check{z}$.

D'après (1) et (2), la connaissance de l'expression de $\tilde{u}^{p+1}$ en fonction de (1) et (2) déterminera la structure multiplicative de $\tilde{\mathfrak{H}}'$. Soient $x_i \in \mathfrak{H}'$ [de dimension $(p + i - 1)h$] telles que

$$(4) \qquad \tilde{u}^{p+1} = \sum_{i=0}^{p} P'(x_i)\,\tilde{u}^i \quad (^5)$$

---

[2] *Voir* notamment ma Note (*Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 1328-1330). Lorsque $\check{\mathrm{F}}$ est une sphère, ces résultats découlent aussi d'un travail de W. GYSIN, *Comment. Math. Helvet.*, **14**, 1941, p. 61-122.

[3] Les coefficients seront réels ou rationnels, ou encore, soit $\mathfrak{H}'$, soit $\check{\mathfrak{H}}'$ sera sans torsion.

[4] Il suffit d'ailleurs que ces conditions soient remplies pour les dimensions non supérieures à $(p+1)h$; par exemple, si les premiers groupes d'homologie de $\check{\mathrm{F}}$ non nuls sont respectivement de dimension h et h' avec $h' > 2h$, les premiers invariants auront la même expression que si $\check{\mathrm{F}}$ est une sphère à h dimensions.

[5] Il s'agira ici de puissances et produits entre classes de cohomologie par le produit *cup*; le signe $\cup$ sera sous-entendu; les indices supérieurs seront des exposants.

[6] Pour $h = 1$ et $p > 1$ (espace projectif réel), certaines classes seront des classes *mod.* 2 (résultat connu dans la théorie des classes caractéristiques). Nous avons supposé ici que les nombres de dimensions sont pairs (cas le plus intéressant).

et y_i les classes correspondantes telles que

$$(5)\qquad \tilde{v}^{p+1} = \sum_{i=0}^{p} P^{*}(y_i)\,\tilde{v}^{i}.$$

De (4), (3) et (5) on déduit (C_k^i désignant les coefficients binomiaux)

$$(6)\qquad y_i = \sum_{k=i}^{p} C_k^i x_k z^{k-i} - C_{p+1}^{i} z^{p+1-i},$$

formules qui indiquent comment se transforment les x_i attachés au choix de l'extension $\tilde{u}$, lorsqu'on passe de $\tilde{u}$ à $\tilde{v}$ par la classe arbitraire z. De (6), on peut déduire les *invariants* suivants :

x_p est une classe à h dimensions, connue à $(p+1)z$ près (z quelconque) : il existe p invariants (absolus) de dimensions respectives $2h, \ldots, (p+1)h$: l'invariant de dimension $(k+1)h$ est donné par le polynome

$$(7)\qquad \sum_{j=0}^{k-1} \frac{C^{j}_{p-k+j}}{(p+1)^{j}}\, x_{p-k+j}\, x_p^{j} + \frac{k}{k+1}\,\frac{C_p^k}{(p+1)^k}\, x_p^{k+1}.$$

4. Ces invariants suffisent pour déterminer la structure multiplicative de $\tilde{\mathfrak{H}}'$ [en vertu de (3) et (4)], et réciproquement.

5. On peut considérer $\tilde{u}$ et $\tilde{v}$ comme définissant respectivement des *sections* sur le squelette à h dimensions de M ; z peut être considéré comme le *cocycle-différence* de ces sections. x_i et y_i sont alors des classes dépendant du choix d'une section sur le h-squelette. Dans le cas notamment où $p = 1$ (F = sphère, par exemple), on aura

$$(6')\qquad y_1 = x_1 - 2z \qquad \text{et} \qquad y_0 = x_0 + x_1 z - z^2 ;$$

x_0 est le *second obstacle affaibli* (second obstacle vrai si $h = 2$) tel qu'il a été défini par M. H. Hopf (dans une conférence faite au Colloque de Topologie de Strasbourg en avril 1949 (7)).

6. Lorsque M est une variété différentiable ou une variété complexe, et $\tilde{M}$ la structure fibrée (avec $\tilde{F}$ = espace projectif réel ou complexe) qu'on peut lui associer, les x_i sont liés aux classes caractéristiques de Stiefel-Whitney et de Chern.

---

(7) L'équivalence de x_0 et du *deuxième obstacle affaibli* peut s'établir au moyen d'une structure fibrée auxiliaire construite antérieurement par M. Hopf. Les relations analogues à (6′) (et l'invariant correspondant) ont été obtenues par M. Hopf dans le cadre de la théorie des sections.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur l'espérance mathématique d'un élément aléatoire dans un espace de Banach.* Note de Mlle **Édith Mourier**, présentée par M. Émile Borel.

1° L'introduction d'une espérance mathématique (e. m.) pour un élément aléatoire (é. a.) variable dans un espace de Banach, (espace-B) équivaut à l'introduction d'une intégrale pour une fonction à valeurs dans un espace-B. On a déjà défini plusieurs telles intégrales, plus ou moins générales, par exemple celle dite de Bochner (1) et celle dite de Pettis (2). La définition de l'e. m. proposée par M. Fréchet (3) correspond à un cas particulier de l'intégrale de Bochner. En transposant la définition de l'intégrale de Pettis, qui inclut celle de Bochner, on obtient les définitions et résultats suivants :

Soit X un é. a. variable dans un espace-B, réel ou complexe, $\mathfrak{X}$, soit $\mathfrak{X}^*$ le dual de $\mathfrak{X}$, x^* un élément quelconque de $\mathfrak{X}^*$; la loi de probabilité de X sur $\mathfrak{X}$ est une mesure sur $\mathfrak{X}$, on suppose, dans tout ce qui suit, cette mesure telle que pour tout $x^* \in \mathfrak{X}^*$, $x^*(X)$ est mesurable, alors $x^*(X)$ est une variable aléatoire (v. a.) numérique pour laquelle $E[x^*(X)]$ est défini au sens usuel.

Définition : Si $E[x^*(X)]$ existe pour tout $x^* \in \mathfrak{X}^*$ [ce qui implique que $x^*(X)$ est une v. a. proprement dite] et s'il existe un élément $x \in \mathfrak{X}$ tel que

$$x^*(x) = E[x^*(X)] \qquad \text{pour tout} \quad x^* \in \mathfrak{X}^*$$

par définition X a une e. m. $E(X) = x$.

Propriétés. — *a.* L'e. m. E(X), si elle existe, est unique et indépendante de la norme choisie pourvu que, $\|x\|_1$ et $\|x\|_2$ étant deux normes possibles, il existe deux nombres a et b tels que

$$0 < a < \frac{\|x\|_1}{\|x\|_2} < b.$$

b. Si a est un nombre, réel ou complexe, certain, si E[X] existe, E[aX] existe et $E[aX] = aE(X)$.

c. Si X est p. s. égal à un élément certain $x \in \mathfrak{X}$, E(X) existe et $E(X) = x$.

d. Si $X = x$ p. s. et si A est une v. a. numérique telle que E(A) existe, E(AX) existe et $E(AX) = E(A)x$.

e. Si X et Y sont deux é. a. dans $\mathfrak{X}$, si E(X) et E(Y) existent, E(X + Y) existe et $E(X+Y) = E(X) + E(Y)$.

f. Soit U une opération linéaire continue définie sur $\mathfrak{X}$ dont le contre-domaine est dans un espace B $\mathfrak{X}_1$, quelconque, si E(X) existe, E[U(X)] existe et $E[U(X)] = U[E(X)]$.

---

(1) *Fund. Math.*, 20, 1933.
(2) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 44, 1938, p. 277-304.
(3) *Rev. Scient.*, 1944.

g. Si $\|X\|$ est mesurable, si $E[\|X\|] < +\infty$ et si $E(X)$ existe, on a

$$\|E(X)\| \leq E[\|X\|].$$

THÉORÈME 1. — *Si $\mathfrak{X}$ est séparable toute fonction numérique continue (au sens de la convergence forte), et en particulier $\|X\|$, est mesurable.*

THÉORÈME 2. — *Si $\mathfrak{X}$ est séparable et réflexif et si* $E[\|X\|] < +\infty$, $E(X)$ *existe.*

2°. On dira que X est un e. a. proprement dit s'il existe une suite d'ensembles bornés $e_1, \ldots, e_n, \ldots$, tels que :

a. $e_n \subset \mathfrak{X}$;

b. e_n est mesurable;

c. $\lim_{n \to +\infty} \text{mes.}(e_n) = 1$.

Si $\|X\|$ est mesurable et si $E[\|X\|] < +\infty$ X est un e. a. proprement dit. Si X est un e. a. proprement dit, $x^*(X)$ est une v. a. proprement dite pour tout $x^* \in \mathfrak{X}^*$. Dans ce qui suit X est supposé proprement dit.

Définition. — On appelle *caractéristique* de X la fonction numérique (en général complexe) $\varphi(x^*)$ de la variable x^* définie pour tout $x^* \in \mathfrak{X}^*$ par la formule : $\varphi(x^*) = E[e^{ix^*(X)}]$, $\varphi(x^*)$ est fonction continue de x^*, uniformément sur tout $\mathfrak{X}^*$. Si X et Y sont deux e. a. proprement dits dans le même espace B et *indépendants* la caractéristique de X + Y est le produit de la caractéristique de X par celle de Y.

3°. Soit $\mathfrak{X}$ *séparable* et $X_1, \ldots, X_n, \ldots$ une suite indéfinie d'e. a. dans $\mathfrak{X}$, mutuellement indépendants, et de même loi de probabilité telle que $E[\|X\|] < +\infty$ et $E(X) = \theta$ [1], il est presque sûr que $Y_n = (X_1 + \ldots + X_n)/n$ tend faiblement vers θ.

ASTROPHYSIQUE. — *Le spectre de χ Cygni.*

Note de M. **Tcheng Mao-Lin**, présentée par M. André Danjon.

J'ai observé le spectre de la variable à longue période χ Cygni, du 5 au 13 juillet 1948, quelques jours avant la date prévue pour un maximum d'éclat. Dans la région 4000-6700 Å, j'ai utilisé les spectrographes à 1 prisme et à 4 prismes de flint montés sur le télescope de 120cm d'ouverture de l'Observatoire de Haute-Provence, et, dans la région 3680-4350 Å, le spectrographe à 4 prismes d'uviol monté sur le télescope de 80cm.

Le spectre est d'abord caractérisé par la présence de nombreuses bandes moléculaires, surtout dans la région des longueurs d'onde supérieures à 4500 Å. Les plus fortes sont, bien entendu, celles de TiO, au nombre d'une vingtaine entre 4400 et 6700 Å. Les têtes de bandes de ZrO, également dégradées vers le rouge, sont encore plus nombreuses, mais moins intenses dans l'ensemble.

---

(1) θ désigne l'élément zéro de $\mathfrak{X}$.

Les trois systèmes *bleu*, *jaune* et *rouge* sont bien représentés; les deux plus fortes bandes correspondent aux transitions (0,0) du système rouge (6474 Å), et du système jaune (5552 Å). On identifie encore sans difficulté une dizaine de bandes appartenant aux systèmes *orange* et *bleu vert* de la molécule YO. Les plus caractéristiques sont, pour le système orange, les branches Q(0,0) 6132 Å et Q(0,0) 5972 Å, pour le système bleu vert, la branche (0,0) 4817 Å. Enfin, malgré des superpositions gênantes, il semble que soit aussi présent le système *orange* de ScO.

Le grand nombre et l'intensité des bandes moléculaires rend assez difficile l'identification des raies d'absorption atomiques, celles-ci sont cependant fort nombreuses. Les plus fortes appartiennent à CaI, CaII, FeI, NaI, CrI et SrII. On caractérise aussi MnI, AlI, TiI, KI, BaII, SrI, VI, ScI, MgI, YI, YII, ZrI. Enfin, la présence de EuI, EuII, MoI, GaI, LaII, RuI est assez probable. On reconnaît enfin en émission toutes les raies de l'hydrogène, de H_α à H_{20}, sauf H_ε, que la forte raie d'absorption H de CaII fait complètement disparaître. L'intensité décroît assez régulièrement de H_α à H_9. Ensuite H_{11} est plus intense que H_{10}, qui est partiellement absorbée par la raie intense 3799,6 Å de FeI. De H_{12} à H_{20} la distribution irrégulière des intensités s'explique par l'absorption exercée, soit d'un côté de la raie, soit des deux côtés à la fois, par de fortes raies métalliques voisines. En dehors des raies de Balmer, seule la raie SiI 3905 Å apparaît en émission, avec une assez grande intensité.

Dans son ensemble, ce spectre diffère profondément de ceux qu'a photographiés Merrill (1) après les maxima d'éclat de 1944 et 1945. Après le maximum, Merrill a constaté la présence en émission des raies de HI, FeI, CaI, NiI, MgI, SiI, MnI, InI, FeII et TiII. Le nombre des raies de FeI augmentait progressivement de 30 à 100 environ le long de la branche descendante de la courbe de lumière. Beaucoup de ces raies figurent *en absorption* sur mes spectres de pré-maximum.

Par contre, le spectre d'absorption, dans son ensemble, est bien plus développé sur mes clichés. Parmi les bandes moléculaires, Merrill signalait seulement la présence de TiO. La seule bande de ZrO qu'il ait signalée précédemment dans cette étoile était la bande (0,0) du système bleu (4619 Å). Les bandes de YO et celles de ScO paraissent n'avoir jamais été observées dans le spectre de χ Cygni. Les plus caractéristiques pour ces deux molécules ont été trouvées dans le spectre de o Ceti (2) et la bande 4817 Å de YO a été signalée par Merrill (3) dans R Andromedæ.

La présence simultanée des bandes de TiO et de ZrO, ces dernières avec

---

(1) *Astrophysical Journal*, **106**, 1947, p. 274.
(2) *Astrophysical Journal*, **73**, 1931, p. 216.
(3) *Astrophysical Journal*, **107**, 1948, p. 303.

une intensité très notable, rend le spectre de χ Cygni intermédiaire entre ceux des classes M et S. Mais ce spectre paraît très variable, et il serait fort utile de pouvoir suivre, le plus longtemps possible, son évolution de part et d'autre du maximum d'éclat.

THERMOCINÉTIQUE. — *Le paradoxe des forgerons.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Aimé Cotton.

Les forgerons prétendent que si, portant à la main une barre de fer dont l'autre extrémité vient d'être portée au rouge, ils *plongent* cette dernière dans l'eau froide, ils éprouvent dans la main une *vive* sensation de chaleur. *A priori* il s'agit là d'une *illusion* : la manipulation a donné à la chaleur de l'extrémité rouge le temps de parvenir à l'autre extrémité (les ordres de grandeur concordent), sans que l'eau y fût pour rien, et le forgeron est trompé dans l'interprétation de ses sensations par cette explication, que le physicien sait absurde, mais qui lui paraît, à lui, lumineuse, que *l'eau froide refoule la chaleur.*

On hésite à déclarer évidente l'impossibilité d'une telle accélération momentanée du mouvement de la chaleur, si improbable soit-elle, vers l'extrémité froide. L'*expérience* paraît, d'autre part, *peu* apte à mettre en évidence un effet, nécessairement petit. La *théorie* complète étant fort pénible, on peut songer à l'aborder par la considération, due à Fourier, du terme *fondamental* de la solution, ce qui revient à étudier la constante de temps fondamentale du cheminement de la chaleur le long de la barre. L'immersion dans l'eau change en effet l'une des *conditions aux limites :* au lieu que l'extrémité chaude soit isolée on lui impose une température basse prise pour zéro ; la *constante de temps fondamentale* en est changée. Si elle est diminuée on peut penser que, le phénomène devenant plus rapide, le réchauffement momentané de l'extrémité froide serait plus prompt, donc plus important, d'où une plus grande sensation de chaleur pour celui qui la tient. Comparons les résultats de ce raisonnement simpliste et d'une étude théorique correcte, mais stylisée.

Négligeons la déperdition latérale. La barre devient alors un mur de longueur l, initialement chaud sur une longueur ml, froid de ml à l. Considérons, dans un premier problème, que le contact de la main *impose la température* zéro à l'extrémité $x=l$.

En l'absence d'immersion, la fonction de coordonnées de la solution simple est $\cos(2k+1)\pi x/2l$, les constantes de temps, $4c\rho l^2/(2k+1)^2\lambda\pi^2$, la fondamentale étant $4c\rho l^2/\lambda\pi^2$. Dans le cas de l'immersion, on a respectivement $\sin k\pi x$ et $c\rho l^2/k^2\lambda\pi^2$, la constante de temps fondamentale étant 4 fois plus petite qu'avant. Le raisonnement simpliste à la Fourier ferait donc espérer la réalité de l'effet supposé. Or, la densité de flux de chaleur est donnée, à

(*) Séance du 5 décembre 1949.

l'extrémité froide, dans les deux cas, respectivement par

$$(1)\quad \varphi = -\lambda\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_l = 2V_0\frac{\lambda}{l}\left[\sin\frac{\pi m}{2}e^{-\frac{\lambda\pi^2 t}{4c\rho l^2}} - \sin\frac{3\pi m}{2}e^{-9\frac{\lambda\pi^2 t}{4c\rho l^2}} + \sin\frac{5\pi m}{2}e^{-25\frac{\lambda\pi^2 t}{4c\rho l^2}} - \ldots\right],$$

$$(2)\quad \varphi = -\lambda\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_l = 2V_0\frac{\lambda}{l}\left[(1-\cos\pi m)e^{-\frac{\lambda\pi^2 t}{c\rho l^2}} - (1-\cos 2\pi m)e^{-4\frac{\lambda\pi^2 t}{c\rho l^2}} + (1-\cos 3\pi m)e^{-9\frac{\lambda\pi^2 t}{c\rho l^2}} - \ldots\right].$$

Si l'on admet, au contraire, que l'extrémité froide tenue à la main reste pratiquement *isolée*, ce qui est un peu moins éloigné de la réalité, la fonction de coordonnées est $\cos k\pi x/l$ en l'absence d'immersion, $\sin(2k+1)\pi x/l$ dans le cas de l'immersion. La constante de temps fondamentale est, cette fois, $c\rho l^2/\lambda\pi^2$ sans immersion, et 4 fois plus grande avec immersion : les conclusions sont donc *opposées*. Or, la température prise au cours du temps par l'extrémité froide est donnée dans les deux cas, respectivement par

$$(1\,bis)\quad \frac{\pi}{2}V_l = \frac{\pi m}{2}V_0 - V_0\left[\sin\pi m.e^{-\frac{\lambda\pi^2 t}{c\rho l^2}} - \frac{1}{2}\sin 2\pi m.e^{-4\frac{\lambda\pi^2 t}{c\rho l^2}} + \frac{1}{3}\sin 3\pi m.e^{-9\frac{\lambda\pi^2 t}{c\rho l^2}} - \ldots\right],$$

$$(2\,bis)\quad \frac{\pi}{2}V_l = 2V_0\left[\left(1-\cos\frac{\pi m}{2}\right)e^{-\frac{\lambda\pi^2 t}{4c\rho l^2}} - \frac{1}{3}\left(1-\cos\frac{3\pi m}{2}\right)e^{-9\frac{\lambda\pi^2 t}{4c\rho l^2}} + \frac{1}{5}\left(1-\cos\frac{5\pi m}{2}\right)e^{-25\frac{\lambda\pi^2 t}{4c\rho l^2}} - \ldots\right].$$

Ces quatre formules se calculent aisément en posant $e^{-(\lambda\pi^2 t/4c\rho l^2)} = 10^{-\tau}$. Nous avons fait les calculs dans le cas de $m = 0,5$, et trouvé les résultats ci-dessous :

	(1).	(2).		(1 *bis*).	(2 *bis*).
$\tau = 0$.........	0,00000	0,00000	$\tau = 0$.........	0,00000	0,00000
$\tau = 0,01$......	0,00720	0,00720	$\tau = 0,02$......	0,01518	0,01518
$\tau = 0,02$......	0,14521	0,14506	$\tau = 0,04$......	0,10565	0,10488
$\tau = 0,03$......	0,36168	0,36088	$\tau = 0,06$......	0,21227	0,20308

Pour les grandes valeurs de τ, les expressions (1) et (1 *bis*) l'emportent avec évidence, respectivement, sur (2) et (2 *bis*).

Nous trouvons toujours l'échauffement *moindre* quand on a immergé la partie chauffée au rouge, *quoi qu*'il en puisse être de la constante de temps fondamentale. Pour les valeurs modérées du temps, l'immersion est pratiquement *indifférente;* cela correspond au fait qu'une intervention ne fait sentir son effet, à une certaine distance, que *longtemps après*, et c'est là, à vrai dire, l'*origine* de l'illusion des forgerons : ils éprouvent, à l'extrémité libre, avec un certain retard, l'effet du *chauffage* au rouge, mais ils ne peuvent sentir *déjà* l'effet de l'immersion.

Et nous confirmons une fois encore l'*insuffisance* de la stylisation de Fourier d'un phénomène thermocinétique en son terme fondamental, dès lorsqu'il ne s'agit plus d'un phénomène très simple observé au bout d'un temps notable.

PYROTECHNIE. — *Mesure de la température des produits de la combustion des poudres pendant le tir à la bombe manométrique.* Note de M. **Edmond Lœuille**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. La bombe est du type Vieille de 150^{cm^3} à 3 tubulures disposées en T : la tubulure latérale sert à la mise de feu, une des tubulures axiales permet la mesure par quartz piézométrique, l'autre, par une fenêtre en verre suffisamment résistante dont elle est munie, laisse passer la lumière.

La mesure optique de la température qui règne dans la bombe est basée sur l'emploi de la méthode dite des *deux couleurs* qui fournit, en fait, la température *de couleur* de la source.

La lumière émise, soit par la poudre en combustion, soit par les produits de la combustion est focalisée sur la fente d'un spectrographe B_{11} de Huet ouvert à F/4 où le châssis a été remplacé par un tambour tournant d'un développement de 44^{cm} placé tangentiellement au plan focal de l'appareil. La vitesse d'entraînement est de $0^{m},60$ par seconde (ou un multiple de cette vitesse).

Nous utilisons l'émulsion photographique Super XX de Kodak-Pathé en film de 120^{mm} de largeur, sensible jusque 6600 Å environ et développé au D. 76.

L'étalonnage de l'émulsion se fait au moyen :

1° d'une lampe à ruban de tungstène donnant une température de brillance de 2500° K à $\lambda = 0,665\ \mu m$;

2° d'un filtre à 9 échelons monté sur une glissière se déplaçant très près de la fente du spectrographe.

Le ruban de la lampe, disposé exactement dans le plan qui sera occupé par la face intérieure de la fenêtre de la bombe, est focalisé sur la fente dans les conditions d'optique utilisées lors du tir. Le tambour tourne exactement à la même vitesse pour l'étalonnage et pour le tir correspondant.

Il nous est aujourd'hui possible, grâce à des agencements particuliers, d'enregistrer sur une même bande de film, montée sur le tambour tournant, le spectrogramme du tir encadré de deux étalonnages de l'émulsion placée aux deux extrémités de la bande.

2. Une étude préliminaire avec un autre dispositif, comprenant également un tambour tournant, avait permis de rendre très précis l'instant de la mise de feu, et de supprimer les retards d'inflammation des poudres, même dans le cas où celles-ci sont à très basse température de combustion.

Nous avions en outre réalisé sur ce dispositif l'enregistrement simultané :

1° de la fermeture et de l'ouverture du courant de mise de feu;

2° de la pression par inscription optique des écrasements d'un crusher;

3° de la lueur totale émanant d'un point très précis de la bombe;

4° de la lueur totale émanant de toute la bombe;

5° d'une base de temps.

Les diagrammes ainsi obtenus ont permis de préciser les instants et les retards d'allumage des diverses parties du chargement de la bombe à quelques millièmes de seconde près.

Ils ont montré notamment :

a. que le maximum d'énergie lumineuse est émis pendant la combustion de l'amorce secondaire (2^g de la poudre à essayer très divisée) faisant relais entre l'amorce primaire et la poudre à essayer (par exemple 15^g en brins) alors que la pression est encore inférieure à 100 kg/cm^2;

b. qu'il est nécessaire d'utiliser une amorce primaire composite contenant 50 à 100^{mg} de poudre noire, au contact du fil de mise de feu et 500^{mg} de la poudre à essayer râpée;

c. qu'au moment de la pression maximum on constate quelquefois un léger accroissement de l'émission lumineuse.

3. Cette étude préalable a facilité l'interprétation des spectrogrammes de la combustion. Ceux-ci montrent que la combustion se déroule en deux phases très distinctes : la première, pendant laquelle les raies atomiques Na ou moléculaires (CaO) sont en émission, se termine par un spectre à front net. La deuxième, si la densité de chargement est suffisante, montre ces mêmes raies en absorption; le spectrogramme est haché dans le sens du temps.

Le dépouillement du spectrogramme comprenant les trois enregistrements (deux étalonnages et le tir) est effectué au moyen d'un microphotomètre enregistreur Kipp dont le porte-plaque a été agencé spécialement pour cette étude. On enregistre la variation de transparence du film sur deux ou plusieurs longueurs d'onde choisies à l'avance. Une étude du traitement de la pellicule a permis d'obtenir une constance satisfaisante du voile de fond des clichés.

A un instant donné de la combustion, le rapport des brillances aux deux longueurs d'onde λ_1, λ_2 pour les produits de la combustion se déduit de celui de la lampe à ruban de tungstène et du rapport des intensités lumineuses I_{λ_1} et I_{λ_2} qui sont obtenues elles-mêmes à partir des transparences mesurées et des courbes d'étalonnage de l'émulsion.

Des tables ont été dressées pour différents couples de longueurs d'onde et des graphiques ont été établis permettant de passer directement de I_{λ_1}, I_{λ_2} à T.

Nous avons constaté que la température ainsi mesurée est variable dans la première phase et plus élevée que la température de combustion calculée en supposant la combustion régie par l'équilibre du gaz à l'eau. Dans la seconde phase, la température a été trouvée sensiblement constante, malgré les fortes variations de l'énergie lumineuse pendant la plus grande partie du développement de la pression et de l'ordre de 90 % de la température calculée. Cette température paraît bien être d'accord avec la pression maximum que l'on mesure dans la bombe.

Dès que la pression atteint 100 kg/cm² les gaz refroidis par les parois créent une couche renversante et substituent leur rayonnement à celui de la poudre, si l'épaisseur de ces gaz est suffisante. C'est leur température que l'on mesure dans la deuxième phase.

MAGNÉTISME. — *Les variations d'aimantation par choc.* Note de M. **Louis Lliboutry**, présentée par M. Aimé Cotton.

Il est naturel d'admettre que les variations d'aimantation liées aux chocs s'expliquent par les tensions provoquées par ces chocs, mais cela n'a jamais été vérifié quantitativement. J'ai entrepris cette vérification pour des chocs effectués en présence d'un champ faible constant H : il y a accord entre les expériences quasi statiques et les expériences de choc, si l'on tient compte du champ démagnétisant et des courants induits.

J'ai étudié le choc en bout de deux barreaux cylindriques identiques en acier, de 90^{cm} de longueur et de 3^{cm} de diamètre. Avec une vitesse d'impact de 25 cm/sec, la valeur maxima dans le temps $\bar{\sigma}_m$ de la pression moyenne $\bar{\sigma}$ dans toute la longueur du barreau, calculée à partir de la théorie de Sears (1), était de 0,355 kg/mm². Le champ coercitif de l'acier des barreaux était de 5,3 gauss, la susceptibilité initiale χ de 7,7 et la constante de Rayleigh R (coefficient de H^2 dans la loi de première aimantation) de 5,3. Un joug de fer doux rendait très faible le champ démagnétisant et négligeable l'interaction magnétique des barreaux.

D'après W. F. Brown (2), l'effet magnétique d'une tension statique σ se calcule dans le domaine des champs faibles en partageant les parois de Bloch en trois catégories A, B, C, correspondant à des constantes de Rayleigh R_A, R_B, R_C ($R_A+R_B+R_C=R$), sur lesquelles la tension agirait respectivement comme des champs W, O, — W, avec $W=0,844\,\lambda_{100}\,\sigma/J_s$. Par raison de symétrie $R_A=R_C$. J'ai trouvé que cette théorie représentait convenablement les expériences pour des compressions statiques très faibles, à condition de prendre $R_A+R_C=R_{90}=0,38\,R$, tandis que Brown admettait 0,5 R (l'échantillon ayant été désaimanté dans un champ alternatif décroissant). Nous la prendrons donc comme point de départ du calcul de l'effet de choc.

Le choc étant très court, il faut tenir compte des courants induits, mais le calcul classique, valable pour des phénomènes réversibles, est inapplicable ici. Il faut raisonner comme suit, en décomposant le phénomène en trois parties :

1° Il s'établit, en un temps de l'ordre de 1/10 000 de seconde, une tension moyenne σ_m équivalente à un champ — W, O ou + W suivant le type de

---

(1) *Trans. Cambridge Phil. Soc.*, 21, 1912, p. 49. Cette théorie a été l'objet de vérifications quantitatives par Fanning et Basset, *J. appl. mech.*, 7 1940 p. 24.

(2) W. F. Brown, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 147.

paroi considéré. Simultanément apparaît dans tout l'échantillon un champ $-h$ dû aux courants induits qui compense à l'instant initial la variation du flux d'induction produite par la tension

$$-h+4\pi\,\Delta J_1=0. \tag{1}$$

2° La tension disparaît très rapidement, après des oscillations sensiblement sans action, d'après le calcul, sur l'aimantation résultante;

3° Le champ $-h$ s'atténue exponentiellement (avec une constante de temps de 1/16 de seconde dans le cas choisi).

Les variations corrélatives de l'aimantation sont :

$$\Delta J_1=-\chi h+R_{90}\left(HW-Hh+\frac{W^2+h^2}{4}-\frac{3Wh}{2}\right)-R_B\frac{h^2}{2},$$
$$\Delta J_2=0,$$
$$\Delta J_3=\chi h+R_{90}\frac{Wh}{2}+R\frac{h^2}{2}.$$

Lors d'une compression quasi statique la variation d'aimantation est

$$\Delta J_0=R_{90}\left(HW+\frac{W^2}{4}\right).$$

Lors d'un choc elle vaut $\Delta J_1+\Delta J_2+\Delta J_3=\Delta J$, soit, compte tenu de (1) et du fait que les termes en h^2 sont négligeables,

$$\frac{\Delta J}{\Delta J_0}=1-\frac{R_{90}(H+W)}{\frac{1}{4\pi}+\chi+R_{90}\left(H+\frac{3}{2}W\right)}.$$

Pour une vitesse d'impact de 25 cm/sec (W = 0,278 gauss) dans différents champs constants H, j'ai finalement obtenu les résultats suivants, après correction du champ démagnétisant :

H (gauss)	0,17	0,45	0,91	1,40
J_0	0,212	0,50	0,96	1,43
h (gauss)	0,024	0,053	0,092	0,125
$\frac{\Delta J}{\Delta J_0}$ calculé	0,90	0,85	0,77	0,71
$\frac{\Delta J}{\Delta J_0}$ observé	0,90	0,81	0,69	0,63

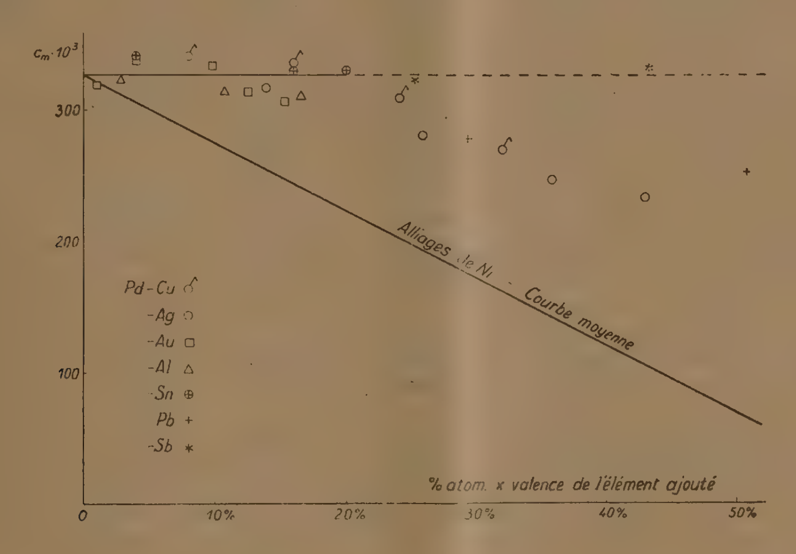
Dans les champs faibles devant le champ coercitif l'accord est donc très bon.

Ces résultats montrent la possibilité de mesurer facilement l'intensité maxima des efforts subis par un corps ferromagnétique d'après la variation corrélative d'aimantation. Ce procédé, déjà en usage pour des pressions quasi statiques (par exemple au fond d'un puits de pétrole), peut être étendu au cas des chocs et des vibrations. Il pourra remplacer avantageusement les extensomètres à résistance dans les cas où il s'agit de mesurer des efforts différents dans l'âme

et à la surface de la pièce (par exemple efforts dans un câble d'aluminium armé), ou de mesurer l'effort maximum subi par un organe métallique, une charpente, un ouvrage d'art pendant une longue période d'utilisation. Il sera alors préférable d'étudier les variations de l'aimantation rémanente, qui obéissent à des lois analogues.

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques d'alliages à base de palladium.* Note de M. **Jules Wucher**, présentée par M. Aimé Cotton.

Le paramagnétisme des alliages à base de nickel a fait l'objet d'études tant expérimentales que théoriques ([1]) ([2]). Les constantes de Curie varient linéairement avec la concentration électronique et la pente moyenne est de — 0,513 par électron ajouté. Le palladium possède la même configuration électronique extérieure et la même constante de Curie atomique que le nickel. On pouvait donc s'attendre à retrouver des variations analogues à celles observées dans les cas du nickel.



Des métaux très purs, de différentes valences, Cu, Ag, Au, Al, Sn, Pb et Sb, ont été fondus au four H. F. avec du palladium physiquement pur. Le cuivre, l'argent et l'or forment une suite ininterrompue de solutions solides, le plomb et l'antimoine jusqu'à 14 et 13 % atomique respectivement. Tous les alliages ont été recuits pendant des temps variant de 12 à 48 heures à des températures supérieures à celles qui sont atteintes dans les mesures. Dans tous les cas la susceptibilité est dépourvue d'hystérèse.

([1]) C. Manders, *Ann. de Physique*, 5, 1936, p. 167.
([2]) L. Néel, *Ann. de Physique*, 5, 1936, p. 232.

Dans le tableau ci-après sont rassemblés les résultats expérimentaux. Pour les divers alliages quel que soit le métal et quelle que soit la concentration électronique, tant qu'elle ne dépasse pas 20 %, on obtient des droites pratiquement parallèles définissant des points de Curie négatifs d'autant plus éloignés que la concentration est plus grande.

Élément ajouté.	% (atom.).	% (électr.).	C_m.	μ_w.	$-\theta_p$.	Intervalle de la droite (°C).
Cu	8,0	8,0	0,3406	8,19	519	20 à 890
	16,0	16,0	0,3363	8,14	753	20 à 510
	24,0	24,0	0,3092	7,80	965	200 à 590
	32,0	32,0	0,2700	7,29	1130	20 à 520
Ag	13,9	13,9	0,3170	7,90	446	260 à 560
	25,8	25,8	0,2813	7,44	674	200 à 610
	35,8	35,8	0,2471	6,98	965	210 à 460
	42,9	42,9	0,2340	6,78	1454	20 à 500
Au	1,0	1,0	0,3188	7,92	234	250 à 570
	4,0	4,0	0,3393	8,17	350	180 à 590
	9,8	9,8	0,3339	8,10	484	170 à 500
	12,5	12,5	0,3140	7,86	413	210 à 490
	15,3	15,3	0,3062	7,77	469	260 à 490
Al	0,95	2,85	0,3234	7,98	273	140 à 440
	3,56	10,68	0,3142	7,87	405	270 à 500
	5,5	16,5	0,3110	7,83	484	170 à 520
Sn	1,0	4,0	0,3410	8,19	286	130 à 460
	4,0	16,0	0,3302	8,06	485	250 à 500
	5,0	20,0	0,3307	8,07	630	250 à 480
Pb	7,34	29,36	0,2782	7,40	726	230 à 610
	12,68	50,7	0,2532	7,06	1604	20 à 345
Sb	5,04	25,2	0,3227	7,97	749	150 à 610
	8,64	43,2	0,3332	8,10	1504	180 à 424
Pd pur	–	–	0,3272	8,03	226,7	200 à 650

Les moments exprimés en magnétons de Weiss se rapportent au palladium seul, après correction de son diamagnétisme propre et du diamagnétisme de l'élément ajouté. Les constantes de Curie ont été portées en fonction du pourcentage atomique multiplié par la valence de l'élément ajouté (*fig.* 1).

A titre de comparaison on a tracé dans la même figure la courbe moyenne des résultats obtenus pour les alliages à base de nickel. Jusqu'à la concentration électronique de 20 %, l'atome de palladium reste indifférent au nombre des électrons introduits par l'élément ajouté et garde dans les alliages la même configuration électronique extérieure qu'à l'état pur. La variation des points de Curie sera discutée dans une Note ultérieure.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Sur la théorie de la lentille électrostatique indépendante à trois diaphragmes.* Note (*) de M. **Édouard Regenstreif**, présentée par M. Louis de Broglie.

Pour une électrode plane, mince et percée d'un trou circulaire de diamètre $2R$, le potentiel sur l'axe du trou est donné par

$$\Phi(z) = \varphi(0, z) = a + bz + cz \operatorname{arctg} \frac{z}{R}. \tag{1}$$

a, b et c étant déterminés par l'état électrique du système.

Considérons une lentille électrostatique indépendante et symétrique, formée de trois électrodes planes, minces, parallèles et percées de trous circulaires coaxiaux. Soit $2R_1$ le diamètre du trou intérieur, $2R_2$ celui des trous extérieurs, z_0 la distance entre électrodes, V_1 le potentiel appliqué à l'électrode intérieure, V_2 celui des électrodes extérieures.

Nous représenterons le potentiel sur l'axe de la lentille par une association linéaire des potentiels produits par chaque électrode supposée isolée. On obtient

$$\Phi(z) = A + Bz + Cz \operatorname{arctg} \frac{z}{R_1} + D(z - z_0) \operatorname{arctg} \frac{z - z_0}{R_2} + E(z + z_0) \operatorname{arctg} \frac{z + z_0}{R_2} \tag{2}$$

La symétrie impose $B = 0$, $D = E$; d'autre part $\Phi(z)$ doit rester constant à l'infini, d'où $C + 2D = 0$.

L'expression (2) ne comporte donc que deux constantes arbitraires que nous appellerons α et β.

$$\Phi(z) = \alpha + \beta \left[(z + z_0) \operatorname{arctg} \frac{z + z_0}{R_2} + (z - z_0) \operatorname{arctg} \frac{z - z_0}{R_2} - 2z \operatorname{arctg} \frac{z}{R_1} \right]. \tag{3}$$

On détermine α et β par continuité en faisant tendre les rayons des trous vers des valeurs très faibles; les potentiels au centre des électrodes doivent alors prendre les valeurs V_1 et V_2. On obtient ainsi

$$\beta = -\frac{V_2 - V_1}{2R_1 + 2z_0 \operatorname{arc\,tg} \frac{z_0}{R_1} + R_2 + 2z_0 \operatorname{arc\,tg} \frac{z_0}{R_2} - 2z_0 \operatorname{arc\,tg} \frac{2z_0}{R_2}}, \tag{4}$$

$$\alpha = V_1 - 2\beta \left(R_1 + z_0 \operatorname{arc\,tg} \frac{z_0}{R_2} \right). \tag{5}$$

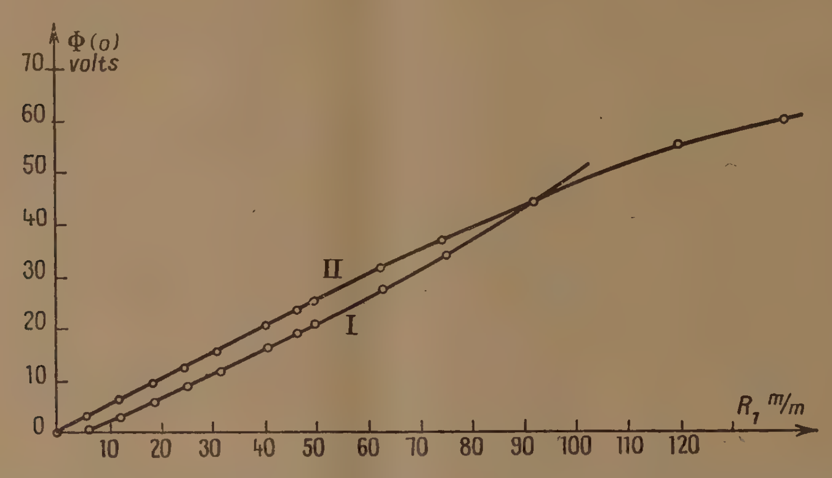
Pour z_0/R_2 de l'ordre de 3 ou supérieur, la valeur de β se réduit sensiblement à

$$\beta = -\frac{V_2 - V_1}{2R_1 + 2z_0 \operatorname{arc\,tg} \frac{z_0}{R_1}}. \tag{6}$$

(*) Séance du 28 novembre 1949.

Les relations ainsi obtenues sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

1° Elles représentent avec une exactitude satisfaisante les mesures de H. Bruck [1] à la cuve électrolytique, surtout dans la partie centrale de la lentille, la plus importante pour la détermination des propriétés gaussiennes de la lentille.



Valeurs du potentiel au centre de la lentille en fonction du rayon de l'électrode centrale. I, courbe relevée expérimentalement par H. Bruck; II, courbe calculée d'après la relation (7).

Par exemple la figure 1 montre pour les lentilles définies par $V_1 = 0$ V, $V_2 = 100$ V, $R_2 = 25^{mm}$, $z_0 = 127^{mm}$, l'accord entre les valeurs expérimentales de Bruck [1] et les prévisions de la formule (3) qui se réduit ici à

$$\Phi(0) = V_1 + \frac{V_2 - V_1}{1 + \frac{z_0}{R_1} \operatorname{arc\,tg} \frac{z_0}{R_1}}. \tag{7}$$

Il est ainsi prouvé en particulier que le potentiel au centre et partant, les paramètres gaussiens ne dépendent sensiblement que du rapport entre l'écartement des électrodes et le diamètre du trou central.

2° Nous avons vérifié que la formule permettait de prévoir exactement la valeur de V_1 pour laquelle la lentille devient miroir. V_1 et V_2 étant rapportés au potentiel de la cathode pris comme origine, la lentille fonctionnera en miroir lorsque

$$\Phi(0) \leq 0.$$

La condition d'extinction complète s'écrit donc

$$\frac{V_1}{V_2} \leq - \frac{1}{\frac{z_0}{R_1} \operatorname{arc\,tg} \frac{z_0}{R_1}}.$$

---

[1] *Cahiers de Physique*, octobre 1944.

Pour une lentille de projection de microscope électronique, fonctionnant sous 50000 V avec un rapport z_0/R_1 voisin de 5, la relation (7) fournit pour la condition de blocage $V_1 \approx -6800$ V, en bon accord avec les mesures expérimentales.

SPECTROSCOPIE. — *Nouveaux spectres de la molécule* CsXe. Note de MM. **Georges Thomas** et **Louis Herman**, présentée par M. Jean Cabannes.

On sait que les atomes de gaz rares peuvent s'associer à des atomes métalliques pour former des molécules dites de Van der Waals. En raison de leur très faible énergie de dissociation, ces molécules se manifestent dans le spectre d'émission par la présence d'étroites bandes, de quelques angströms seulement, situées au voisinage de la raie du métal ([1]).

Il est rare d'observer l'émission d'un système complet de bandes analogue à ceux qu'émettent les molécules stables. Les bandes vertes émises par l'oxygène dilué dans le xénon en constituent jusqu'à présent un exemple peut-être unique ([2]). La molécule OXe se dissocie en Xe($^1S_0$) et O($^1S_0$) au niveau supérieur et en Xe($^1S_0$) et O($^1D_2$) au niveau inférieur. Le système part de la raie aurorale 5577,3 Å ($^1D_2 - {}^1S_0$) de OI et s'étend vers les courtes longueurs d'onde sur près de 600 Å.

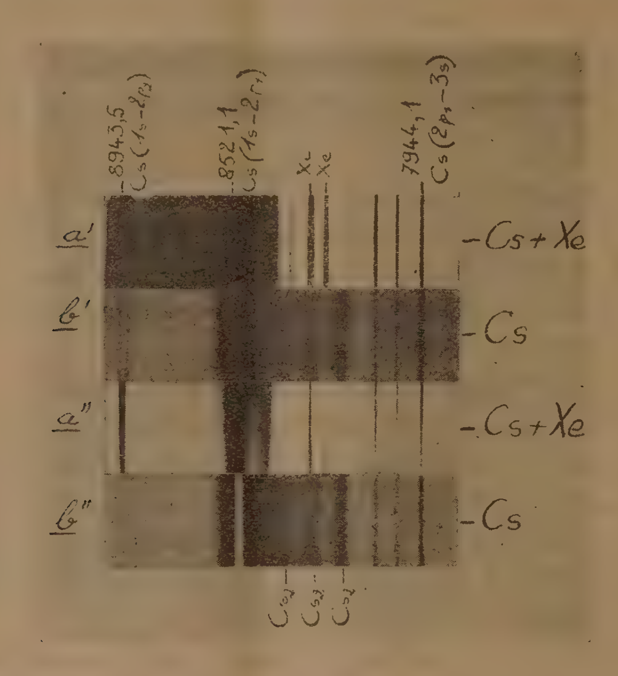
Un phénomène analogue a été observé sur le spectre d'émission de vapeur de cæsium en atmosphère de xénon. Nous avons utilisé un tube à deux électrodes contenant un excès de cæsium métallique dont on modifiait la tension de vapeur en faisant varier la température, la pression de xénon étant de 25^{mm} de mercure.

Sur la figure nous avons juxtaposé deux à deux des clichés reproduisant les spectres obtenus, les uns avec le cæsium pur (b', b''), les autres avec le cæsium en atmosphère de xénon (a', a''). On remarque sur le cliché a' un fond continu intense et bien développé au voisinage de la raie 8521,1 Å ($6s\,^2S_{1/2} - 6p\,^2P^0_{3/2}$) de CsI. Il débute à 8420 Å où il présente un maximum d'intensité et s'étend vers les grandes longueurs d'onde, tandis que de l'autre côté de cette raie atomique une étroite bande est émise à 8545 Å. Au voisinage des raies violettes 4555,3 Å ($6s\,^2S_{1/2} - 7p\,^2P^0_{3/2}$) et 4593,2 Å ($6s\,^2S_{1/2} - 7p\,^2P^0_{1/2}$) apparaissent également des spectres continus de faible étendue, mais à l'inverse de ce qui se produit dans l'infrarouge, ils débutent à la raie atomique et leur intensité décroît rapidement vers les grandes longueurs d'onde.

([1]) *Voir*, par exemple, l'article de mise au point de H. Margenau, *Reviews of Modern Physics*, **11**, 1939 p. 1. On y trouvera d'autres références.

([2]) C. Kenty, J. O. Aicher, E. B. Noel, A. Poritsky et V. Paolino, *Physical Review*, **69**, 1946. p. 36, R. Herman et L. Herman, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 492.

Par contre sur les clichés (b', b'') obtenus en absence de xénon les émissions continues ne sont pas observées malgré une tension de vapeur de cæsium plus élevée. Sur les mêmes spectres on reconnaît les bandes de Cs_2 en émission et une importante autoabsorption des raies de résonance.



On peut tenter d'interpréter l'existence de cette bande à 8420 Å en considérant la position relative des courbes d'énergie potentielle des molécules Xe ($^1S_0$) Cs ($^2S_{1/2}$) d'une part et de Xe ($^1S_0$) Cs ($^2P_{3/2}$) d'autre part. Celles-ci ont été tracées en admettant que l'attraction est due aux forces de Van der Waals. Le potentiel de répulsion a été évalué en prenant pour les rayons atomiques les valeurs r (Xe, $^1S_0$) = 2,2 Å, r(Cs, $^2S_{1/2}$) = 2,65 Å et r(Cs$^2P^0_{3/2}$) = 2,9 Å. Le rayon r(Cs, $^2P_{3/2}$) n'est pas connu avec certitude et la courbe de répulsion du niveau supérieur est déterminée approximativement. A partir des droites horizontales relatives aux molécules dissociées, les courbes d'énergie potentielle se rapprochent jusqu'au voisinage du minimum de potentiel du niveau supérieur puis s'écartent à nouveau pour les faibles distances internucléaires. Si l'on admet que le fond continu et les deux maxima d'intensité situés à 8420 Å et 8545 Å appartiennent au même système, on doit conclure qu'ils résultent d'une émission avec recombinaison atomique. Le maximum à 8545 Å serait relatif aux grandes distances internucléaires de l'ordre de 8 à 10 Å tandis que l'autre à 8420 Å correspondrait aux faibles distances internucléaires de 5 Å environ. Le fond continu proviendrait de l'émission avec répartition thermique des molécules au niveau supérieur.

A 4555,3 Å et 4593,2 Å on trouve également deux maxima d'intensité, mais situés tous deux du côté des grandes longueurs d'onde par rapport à la raie.

Cette répartition d'intensité aurait la même origine que celle des raies de résonance. Dans ce cas, les parties verticales des courbes d'énergie potentielle seraient plus proches l'une de l'autre, ce qui ramènerait les deux maxima du côté des grandes longueurs d'onde.

EFFET RAMAN. — *Structure des solutions aqueuses concentrées de nitrates métalliques.* Note de MM. **Jean-Paul Mathieu** et **Mackensie Lounsbury**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré qu'à mesure que la concentration des solutions de nitrates métalliques croît, se manifestent des influences spécifiques de certains cations polyvalents sur le spectre de Raman de l'ion NO_3^-. Le nombre de raies de ce spectre devient trop grand pour qu'on puisse l'expliquer par l'existence d'un seul état de l'ion, si abaissée que soit sa symétrie.

Nous avons d'abord tenté d'expliquer les faits observés en admettant l'existence d'équilibres, fonctions de la concentration, entre l'ion NO_3^- et des associations cation + NO_3 sans interposition de molécules d'eau, et en cherchant si les actions électrostatiques exercées par le cation sur l'anion pouvaient expliquer les variations observées pour les fréquences de NO_3^-. Mais ni la charge du cation, ni son pouvoir polarisant (mesuré par le rapport de sa charge à son rayon), ni sa structure électronique (type gaz rare ou type à couches incomplètes), ni son hydratation (2) ne sont en relation simple avec les modifications spécifiques observées dans les spectres.

En étudiant le spectre de Raman de nitrates en poudre, Gerlach (3) avait vu sur l'exemple des sels de lithium et de cuivre, que la fréquence de la raie totalement symétrique de l'ion NO_3^- a une valeur plus voisine de celle qu'on observe en solution pour les nitrates hydratés que pour les nitrates anhydres. Partant de cette remarque, nous avons comparé dans le détail les spectres de nos solutions concentrées et de quelques nitrates fondus à ceux des monocristaux de nitrates obtenus par l'un de nous (4). Les tableaux ci-après donnent les fréquences internes de l'ion NO_3^-, exprimées en cm^{-1}.

Il existe donc une étroite analogie entre les spectres d'un même nitrate sous les divers états que nous avons examinés. Les phénomènes sont les plus nets dans le cas du nitrate de thorium : les raies entre parenthèses du tableau précédent existent seules en solutions diluées; elles subsistent encore, très affaiblies, dans la solution concentrée et disparaissent dans le cristal, où l'on ne trouve

(1) J. P. Mathieu et M. Lounsbury, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 295.

(2) J. Bernal et R. Fowler, *Journ. Chem. Physics*, 1, 1933, p. 515.

(3) *Ann. der Physik*, 5, 1930, p. 196.

(4) J.-P. Mathieu, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1068.

plus que les raies qui ont pris progressivement leur place dans les solutions à mesure que la concentration croissait, comme le montrent les nombres donnés dans la Note précédente ([4]).

Nitrate de lithium :							
Solution 7N	720	–	1051	1357	1422		
Cristal à $3H_2O$	717	–	1054	1332	1416		
Cristal fondu	722	–	1055	1370	1440		
Nitrate de calcium :							
Solution 16N	716	746	1050	1358	1428	–	
Cristal à $4H_2O$	721	746	1052	1354	1424	–	
Nitrate d'aluminium :							
Solution 4N	719	1050	–	1315	1410	–	
Cristal à $9H_2O$ ([5]) ..	730	1046	1057	1321	1388	1434	
Cristal fondu	721	–	1050	1323	–	1435	
Nitrate de cérium :							
Solution saturée	714	741	1047	(double)	1348	1468	
Cristal à $6H_2O$	716	738	1044	1054	1353	1444	
Nitrate de thorium :							
Solution 16N	(716)	751	1034	(1050)	(1370)	∼1500	1543
Cristal à $6H_2O$	–	748	1036	–	–	1487	1542

L'étude de la diffraction des rayons X par des solutions d'électrolytes a déjà donné des indications sur leur structure ([6]). En particulier, l'étude du nitrate de thorium, qui a fourni à Prins ses résultats les plus nets, l'a conduit à conclure qu'il existe une répartition statistiquement régulière et homogène des cations dans le solvant. Nos observations, fondées sur la diffusion de la lumière par les anions, permettent d'étendre et de préciser la conclusion précédente : lorsque la concentration des solutions que nous avons étudiées croît, *la répartition des ions tend vers celle qui est caractéristique des cristaux hydratés qui se déposent dans les solutions saturées.*

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Cohésion et polymérisation des grosses molécules d'après leurs pertes diélectriques.* Note (*) de MM. **Pierre Girard, Paul Abadie** et **Robert Charbonnière**, transmise par M. Jacques Duclaux.

Nous avons pu disposer de quatre échantillons solides de chlorure de polyvinyle non plastifié; chaque échantillon étant caractérisé par son poids moléculaire.

([5]) Ces nombres rectifient ceux de la Note ([4]).

([6]) J. Prins, *Journ. Chem. Physics*, **3**, 1935, p. 72; J. Beck, *Physik. Zeits.*, **40**, 1939, p. 479.

(*) Séance du 21 novembre 1949.

Nous allons voir qu'il existe une région de température à l'intérieur de laquelle les courbes de pertes relevées obligent à considérer le corps comme présentant à la fois l'état solide et l'état liquide : l'importance d'un des états par rapport à l'autre et par suite, la cohésion moléculaire, dépendant du degré de polymérisation de la grosse molécule.

Les courbes de pertes diélectriques furent relevées en fonction de la fréquence, le long d'un intervalle de fréquence allant de 25 périodes à 1 Mc à différentes températures.

Les quatre échantillons expérimentés étaient caractérisés par les PM suivants : 23 000, 46 000, 70 000, 125 000.

Nous ne reproduisons ici que les courbes de pertes relatives aux PM 23 000 et 70 000.

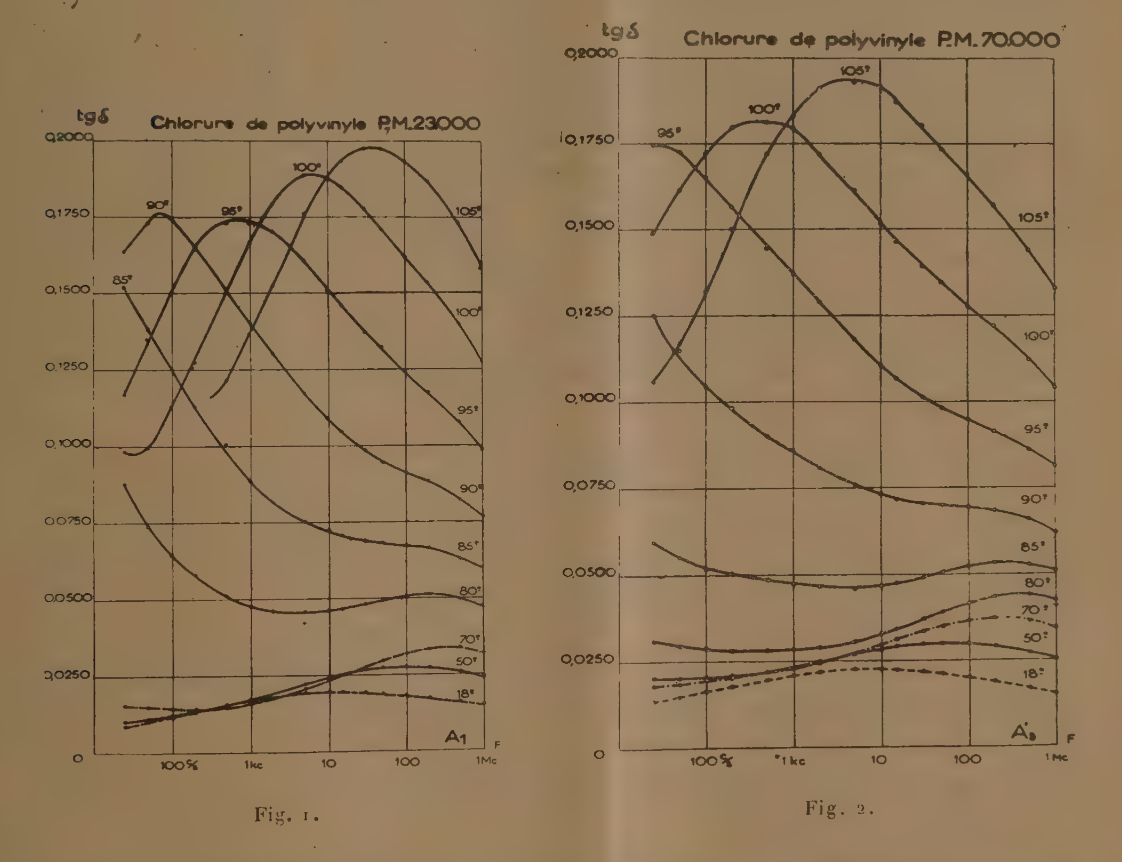


Fig. 1.

Fig. 2.

Les figures 1 et 2 nous montrent que, pour des températures ne dépassant pas 70° C, les courbes de pertes sont très différentes des courbes de Debye, avec un maximum très étalé ; elles ne présentent pas de caractéristiques de relaxation.

C'est ainsi que, pour une température donnée, la position du maximum sur l'axe des fréquences est indépendante du PM (comparaison des courbes relevées à 18° C pour les PM 23 000 et 70 000.

En outre, pour un PM donné, la variation peu sensible et irrégulière, pour des températures rapidement croissantes, de la position de ce maximum sur l'abscisse, exclut l'hypothèse d'un effet de viscosité.

L'interprétation moléculaire donnée par Debye de la dispersion et de l'absorption diélectriques d'un liquide, à savoir la rotation dans le champ alternatif de molécules polaires dans un milieu visqueux, est donc ici sans application ; et de telles courbes étalées sans caractéristiques de relaxation, et notamment sans effet de viscosité, doivent être considérées comme représentatives de l'état solide.

Passons maintenant à des températures supérieures à 70° C, par exemple 80° C pour le PM 23000 (*fig.* 1) et 90° C pour le PM, 70000 (*fig.* 2) jusqu'à une limite supérieure voisine de 100° C, au delà de laquelle le polymère, commençant à perdre du Cl, n'est plus identique à ce qu'il est à plus basse température. Dans cet intervalle de températures nous voyons apparaître, faisant suite, vers les basses fréquences, aux courbes étalées que nous venons de décrire, des courbes du type Debye (quoique un peu plus larges) que Fuoss[1] a reconnues le premier au-dessus de 70° C (brittle point) en étudiant un chlorure de polyvinyle de PM imprécisé. Si nous suivons les positions successives des maxima de ces courbes sur l'axe des fréquences quand croît la température, nous reconnaissons cette fois l'effet de viscosité.

Et pour ce qui est de l'effet de masse (*fig.* 1 et 2), on voit que les maxima des courbes en cloche pour une température donnée, sont déplacées vers les basses fréquences quand croît le PM.

Leurs caractéristiques de relaxation et leur forme rendent donc ces courbes justiciables de l'interprétation moléculaire que Debye a donnée des pertes diélectriques dans un milieu liquide (ou gazeux). Ces courbes sont caractéristiques de l'état liquide. Ainsi, dans une région de température comprise entre une limite inférieure d'autant plus élevée que le PM est plus élevé (ici entre 70 et 80° C) et une limite supérieure que la fragilité chimique du corps ne nous permet pas de préciser, deux courbes de pertes de types entièrement différents coexistent, l'une faisant suite à l'autre, et deux états de la matière, l'un liquide, l'autre solide, coexistent par conséquent.

En deçà de cette région le corps est seulement un solide et au delà de cette région seulement un liquide.

La comparaison des figures 1 et 2 nous fait comprendre que dans les limites de cette région de température, et pour une température donnée, l'importance relative des deux états, solide et liquide, et, par conséquent le degré de cohésion moléculaire, dépend du degré de polymérisation de la grosse molécule.

---

(1) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1949, p. 379.

En effet, quand le PM passe de 70000 à 23000, on voit la position sur l'abscisse des courbes caractéristiques de l'état liquide gagner vers les hautes fréquences, et par suite croître, pour une température donnée, l'importance relative de l'état liquide, donc diminuer la cohésion moléculaire.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur la radioactivité des sables des plages de la rivière de Crach (Morbihan).* Note (*) de M. **René Coppens**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Par suite d'une lévigation naturelle, le sable de la plage des Demoiselles à Pénestin (Morbihan) se trouve formé, en grande partie, d'éléments lourds (cassitérite, or natif, magnétite, etc.) (1). Il était donc naturel d'y rencontrer les cristaux radioactifs généralement inclus dans les roches. Nous avons déjà mentionné la radioactivité de ce sable (2).

Cette concentration naturelle d'éléments radioactifs sur certaines plages ne semble pas particulière aux rivages de la Vilaine sur lesquels se trouve Penestin, et nous avons mis en évidence un phénomène du même genre sur ceux de la rivière de Crach (Morbihan).

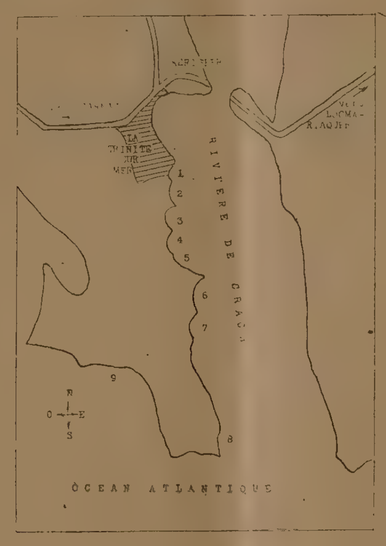


Fig. 1.

Celle-ci n'est alimentée que par un ruisseau, mais la mer remonte assez loin dans les terres et l'influence de la marée se fait sentir à plusieurs kilomètres. De La Trinité-sur-Mer à l'Océan, s'étalent sur 2^km un grand nombre de petites

(*) Séance du 28 novembre 1949.

(1) J. Durocher, *Comptes rendus*, 32, 1851, p. 902.

(2) R. Coppens, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1938.

plages de 100 à 200^m de long séparées par des pointes rocheuses. Sur l'Océan même se trouve la plage de Kervilaine (*fig.* 1).

La mesure par l'impression d'une émulsion photographique de la radioactivité du sable de ces plages a donné les résultats caractéristiques suivants :

Plages.	Nombre de rayons α émis par cm^2 et par seconde.
1. Poste des Douanes	$0,08.10^{-3}$
2. »	0,10
3. Plage des Américains	6
4. » de Kerhino	0,06
5. »	0,11
6. Plage de Coetbihan	$0,13.10^{-3}$
7. » Kerbihan	2
8. » Ty Gward	0,08
9. » Kervilaine	0,05

Le sable de la plage des Américains n'a pas une activité constante. La valeur donnée dans le précédent tableau est une moyenne. L'échantillon le plus radioactif a montré 14.10^{-3} trajectoires par centimètre carré et par seconde, et le plus faible 2.10^{-3} trajectoires. Les autres plages ont au contraire une activité régulière.

Dans l'ensemble on peut donc constater que le sable des *Américains* et celui de Kerbihan ont des teneurs en matières radioactives bien supérieures à celles des sables des plages voisines. Comme tous ces sables ont vraisemblablement la même origine et que les terrains en bordure sont identiques, on ne peut concevoir l'enrichissement que par une lévigation naturelle.

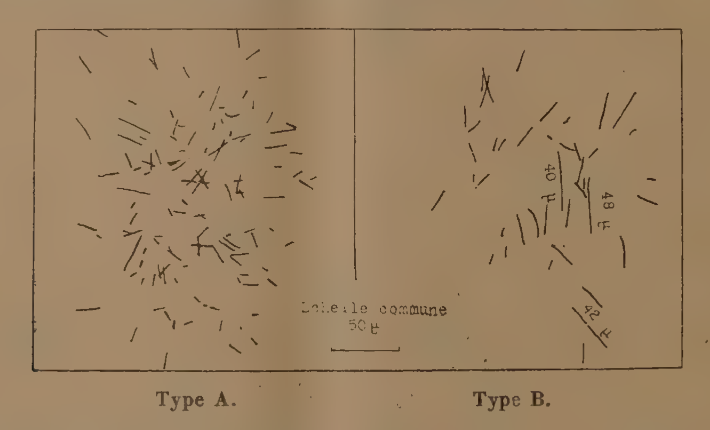


Fig. 2. — Les deux types d'inclusions radioactives contenues dans le sable de la plage des « Américains » à La Trinité-sur-Mer. (Pose 70 heures.)

Notons que la plage de Kerbihan a perdu, il y a quelques années, sous l'action d'une forte marée, le sable dont elle était recouverte et qu'elle est actuellement faite de galets sous lesquels nous avons prélevé le sable étudié. Il est possible que lors de l'accomplissement de ce phénomène, les grains les plus lourds soient restés, ce qui expliquerait la forte teneur par rapport aux plages voisines.

Les inclusions radioactives rencontrées dans les deux sables les plus riches sont de deux types (*fig.* B).

Type A. — Aucune trajectoire de plus de 7^{cm} d'air ou 48^{μ} d'émulsion pouvant être attribuée au ThC'. Sans doute inclusions à faible teneur en uranium (ordre de 10 %) (3).

Type B. — Plusieurs trajectoires de ThC'. Sans doute inclusions à faible teneur en thorium (ordre de 1 à 2 %) (4).

Il est difficile de déterminer dans ces sables le rapport C_{Th}/C_U des concentrations en thorium et en uranium, car le nombre des trajectoires longues est réduit (5). Si l'on admettait la valeur $C_{Th}/C_U = 3$, généralement adoptée pour les roches granitiques, les teneurs en matières radioactives des sables seraient les suivantes :

	C_U.	C_{Th}.
Américains	$2,58.10^{-5}$	$7,7.10^{-5}$
Kerbihan	$0,86.10^{-5}$	$2,6.10^{-5}$
Autres plages	$0,04.10^{-5}$	$0,13.10^{-5}$

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interprétation des courbes expérimentales de déclin de la phosphorescence des sulfures*. Note de M. **Daniel Curie**, présentée par M. Frédéric Joliot.

J. Saddy, ayant irradié à saturation au Wood un ZnS(Cu), a suivi le déclin de l'intensité de phosphorescence I_t avec le temps t entre 1 et 10^4 secondes. Suivant une méthode déjà proposée par Lenard pour le CaS(Bi), l'identification à la décomposition en somme d'exponentielles

$$I_t = \sum_\tau \frac{N_\tau(\tau)}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \Delta\tau \tag{1}$$

donne la distribution relative des vies moyennes des électrons dans les différents pièges $N_\tau(\tau)$ (1). La relation $\tau^{-1} = s\, e^{-E/kT}$ (valable quand la profondeur du piège E est nettement supérieure à kT, c'est-à-dire $\tau \gg s^{-1} \sim 10^{-9}$ sec), permet d'obtenir la distribution correspondante $N_E(E)$ des profondeurs de pièges. Cette distribution est résoluble en deux pics (1) et (2) d'allure gaussienne (2)

$$N_E(E) = A\, e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (A = \text{const.}), \tag{2}$$

$$\tau_0^{(1)} \sim 600 \text{ sec}, \quad \sigma^{(1)} \sim 3,3.10^{-2} \text{ eV}, \quad \tau_0^{(2)} \sim 60 \text{ sec}, \quad \sigma^{(2)} \sim 1,4.10^{-2} \text{ eV}.$$

---

(3) R. Coppens, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1218.

(4) R. Coppens, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1221.

(5) Mme I. Curie, *J. de Phys.*, S. VIII, T. VII, 1946.

(1) J. Saddy, *Thèse*, Paris, 1946; P. Lenard, *Hand. für exper. Phys.*, 1, 1928, p. 188.

(2) D. Curie, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 193.

(On donne τ_0 plutôt que E_0, ce qui évite d'introduire la constante mal connue s.)

Objections. — *a.* L'interprétation de la décomposition (1) suppose un type de déclin *monomoléculaire*. Cependant une décomposition de I_t en somme d'exponentielles est toujours possible.

b. Même dans le cas monomoléculaire, on peut proposer plusieurs expressions types (1) différant par le nombre des exponentielles et par leurs constantes. Il n'est pas démontré que si $N_\tau(\tau)$ varie rapidement elles conduiront à la même distribution de pièges.

Pour préciser ces points, il faut tirer de (2) une loi de déclin confrontable avec l'expérience. On a dans le cas monomoléculaire pour un pic unique :

(2) $$I_t = \int_0^\infty \frac{N_\tau}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau ;$$

(3) $$z = \frac{E - E_0}{kT} = \log\frac{\tau}{\tau_0}, \qquad B = \frac{kT}{\sigma\sqrt{2}}, \qquad B^{(1)} \sim 0,5, \qquad B^{(2)} \sim 1,2 ;$$

(4) $$I_t = \frac{AkT}{\tau_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[- B^2 z^2 - z - \frac{t}{\tau_0} e^{-z}\right] dz \qquad (\tau_0 \geqslant 10^{-9}\,\text{sec}) ;$$

I_t est la somme de deux telles expressions. Il existe des tables de la fonction

(5) $$f(x, B) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[- B^2 z^2 - z - x e^{-z}]\, dz,$$

calculée par la méthode de Simpson pour diverses valeurs de x et de B ([3]).

Par ajustement des constantes $\tau_0^{(1)}$ et $B^{(1)}$, on représente parfaitement la décroissance de I_t pour $t > 1000$ sec avec

(6) $$I_t = Kf\left(\frac{t\,\text{sec}}{565} ; 0,55\right).$$

En modifiant légèrement $\tau_0^{(1)}$ et $B^{(1)}$ dans le même sens, on ne déplace pas le bord à vie longue de la distribution de Gauss et l'on obtient une loi de déclin se confondant pratiquement avec la précédente. Les valeurs obtenues restent cependant voisines de celles obtenues à partir de la décomposition en nombre fini (six) d'exponentielles de Saddy.

La différence $\Delta = I_t - kf$ doit représenter la contribution du premier pic de la distribution. Le graphique $\log\Delta(\log t)$ devrait coïncider par translation avec celui de $\log f(t/\tau_0^{(2)}, B^{(2)})$. Il ne se superpose à aucun des graphiques d'aucune des fonctions f. Δ décroît entre 60 secondes et 300 secondes quatre fois moins que $f(t/\tau_0^{(2)}, B^{(2)})$ et croît deux fois plus entre 60 et 1 seconde. Ceci correspond à un excès de largeur du pic des deux côtés. Ce n'est pas un simple rajustement des constantes du pic profond qui fait disparaître un tel désaccord.

([3]) E. Jahnke et F. Emde, *Funktionentafeln*, p. 38-39.

Conclusion. — La distribution des profondeurs des pièges du côté des grandes profondeurs a une forme pratiquement de Gauss, et quand les pièges de grandes profondeurs agissent seuls, c'est le phénomène monomoléculaire de sortie des pièges qui commande le déclin. Au contraire, les pics de profondeur moindre semblent tellement élargis à la base que l'hypothèse d'une superposition gaussienne de phénomènes monomoléculaires donne à peine un ordre de grandeur pour les premières 10 minutes du déclin. Les pics sont trop marqués ([2]) pour qu'on en nie l'existence, mais au phénomène monomoléculaire est alors lié un phénomène bimoléculaire perturbateur. Un déclin bimoléculaire est en effet plus rapide au début et moins rapide à la fin qu'un déclin exponentiel.

Cette perturbation peut être attribuée au repiégeage qui augmente à la fois la durée moyenne de vie d'un électron dans un piège et la dispersion de ces durées de vie. Toutefois, le repiégeage ne modifie pas l'allure monomoléculaire du déclin quand les centres sont une fois ionisés et les pièges liés aux centres, car alors la probabilité de rentrée d'un électron d'un niveau excité dans un piège reste constante au cours du temps. La perturbation s'introduit si plusieurs électrons sont en jeu, quand certains pièges ne sont pas liés à un centre particulier. Il existe donc de tels pièges. La luminescence commandée par des pièges de vie très supérieure aux autres n'est pas sensiblement perturbée, la capture dans un piège de vie nulle n'entraînant aucune modification.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Vieillissement des suspensions de paratungstate d'ammonium en milieu eau-alcool.* Note de Mlle **Agnès Mathieu-Sicaud**, présentée par M. Charles Mauguin.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons étudié la précipitation par l'alcool éthylique du paratungstate d'ammonium dissous dans l'eau.

Nous avons vu que le paratungstate se présentait sous deux formes à degrés d'hydratation différents. La forme moins hydratée ($5H_2O$) se présente en plaquettes et la forme plus hydratée ($11H_2O$) en bâtonnets.

1° *Alcool à* 96°,4. — Lorsque la suspension de paratungstate est fraîche, les microcristaux sont uniquement constitués de plaquettes.

Au contraire, lorsque la suspension est vieille d'environ une semaine, elle ne contient plus que des bâtonnets.

Nous avons cherché à étudier comment pouvait se faire cette transformation.

Nous avons donc prélevé dans la suspension à des temps variables une certaine quantité de particules que nous avons observées au microscope électronique.

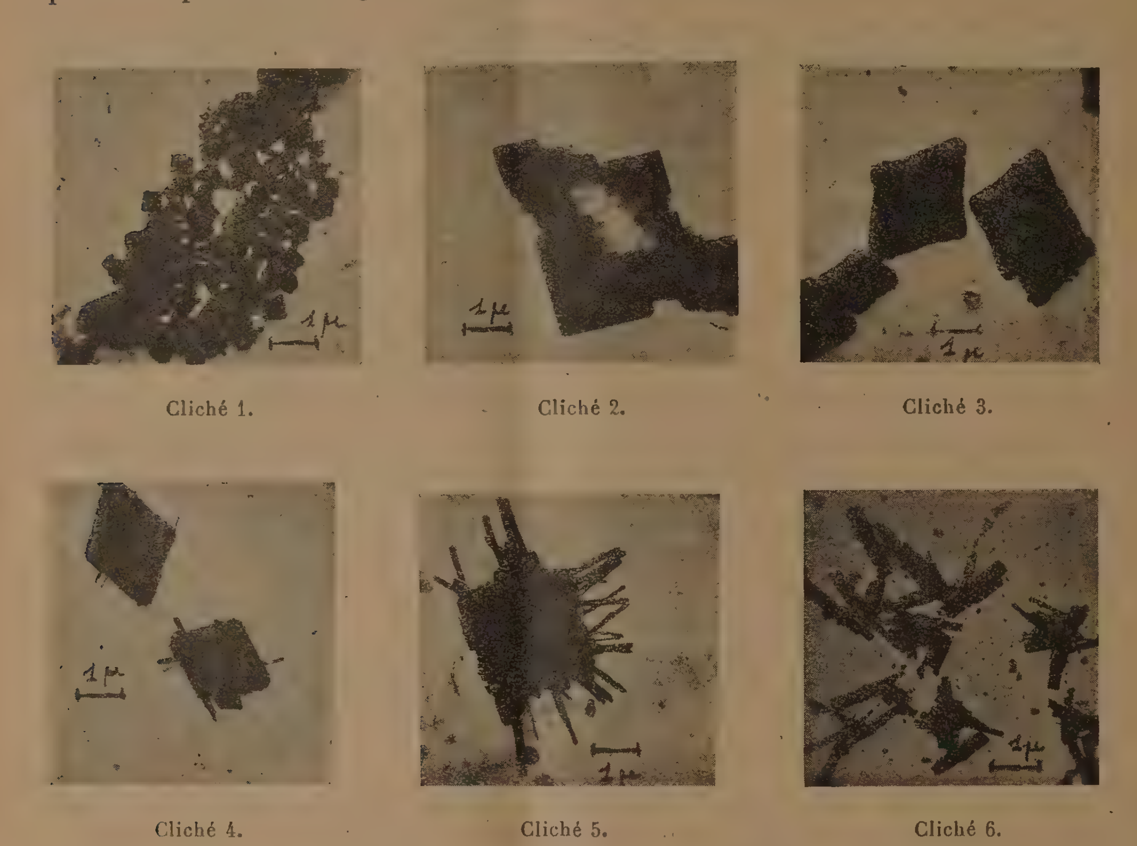
([1]) *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 228.

Le cliché 1 correspond à la suspension fraîche.

Le cliché 2 qui correspond à 6 heures de vieillissement montre l'agrégation des plaquettes entre elles pour former des particules plus grosses.

Au bout de 9 heures les agrégats sont devenus compacts (cliché 3).

Le cliché 4 montre qu'au bout de 26 heures des bâtonnets commencent à pousser à partir de ces grosses particules.



Cliché 1. Cliché 2. Cliché 3.

Cliché 4. Cliché 5. Cliché 6.

Le cliché 5 correspond à 54 heures de vieillissement et paraît similaire aux clichés montrant l'hydratation d'un grain de ciment Portland.

Finalement le cliché 6 montre les bâtonnets ayant acquis une existence individuelle après avoir digéré la particule.

2° *Alcool à* 99°,5. — Pour un alcool plus pauvre en eau que le précédent, le vieillissement est considérablement plus lent et le stade bâtonnet n'est pratiquement jamais atteint.

Le cliché 7 montre qu'au bout d'un mois de vieillissement on n'observe que des agrégats.

Conclusion. — Grâce au microscope électronique nous avons pu suivre facilement toutes les étapes d'une transformation totale dans la forme des microcristaux de paratungstate d'ammonium.

PHYSICO-CHIMIE DES COLLOÏDES. — *Point isoélectrique des gélatines fractionnées.* Note de M. **Jacques Pouradier** et M[me] **Janine Roman**, présentée par M. Paul Pascal.

L'un de nous ([1]) a montré, à l'aide de la technique des couches superficielles monomoléculaires, que les différentes fractions homogènes obtenues par fractionnement d'une gélatine de peau de point isoélectrique 4,7 ont toutes même point isoélectrique. Pour confirmer et étendre ce résultat, nous avons repris ces expériences, mais, au lieu d'utiliser une méthode indirecte de mesure du point isoélectrique, nous avons employé la méthode par électrophorèse telle qu'elle a été décrite par Rousselot ([2]), et nous avons effectué des mesures sur des gélatines de points isoélectriques différents.

Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans les tableaux ci-après :

Tableau I. — *Gélatine de peau, de point isoélectrique* $4,75 \pm 0,05$ *et de masse moléculaire moyenne en nombre* $\bar{M}_n = 65\,300$.

Fraction.	Masse moléculaire.	Point isoélectrique.
H 200	30 000	$4,55 \pm 0,2$
Z 51 222	60 000	$4,60 \pm 0,2$
Z 51 221	81 000	$4,80 \pm 0,2$
Z 1 (*)	88 000	$4,80 \pm 0,2$
Z 221	132 000	$4,75 \pm 0,2$
Z 5111	166 000	$4,75 \pm 0,2$

(*) Fraction non homogène au point de vue masse moléculaire.

Tableau II. — *Gélatine Rousselot, de point isoélectrique* $8,9 \pm 0,1$.

Fraction.	Masse moléculaire.	Point isoélectrique.
N 1	$>170\,000$	$8,55 \pm 0,2$
N 2	$>170\,000$	$8,65 \pm 0,2$
N 3	130 000	$8,70 \pm 0,2$
N 4	88 000	$8,75 \pm 0,2$
N 5	49 000	$8,70 \pm 0,2$

On peut remarquer, pour cette gélatine, que toutes les fractions ont un point isoélectrique légèrement inférieur à celui de la gélatine non fractionnée. Quoique la différence soit de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure, il semble cependant qu'elle soit réelle. Elle est probablement due au chauffage nécessaire pour disperser les fractions, lesquelles ayant été précipitées à l'alcool en amas assez gros, sont difficilement dispersables (d'autant plus que

([1]) J. Pouradier, *Thèse*, Paris, 1948.

([2]) *Thèse*, Paris, 1945.

la masse moléculaire est plus élevée). Or, nous avons vérifié qu'un chauffage prolongé d'une solution de la gélatine non fractionnée en abaisse le point isoélectrique. Par suite, on peut conclure de l'observation des deux tableaux ci-dessus que :

Quel que soit le point isoélectrique d'une gélatine, les fractions homogènes qui la constituent ont toutes même point isoélectrique.

Ce résultat semble indiquer que toutes les fractions extraites d'une même gélatine ont des structures identiques et renferment les mêmes amino-acides dans les mêmes proportions.

ÉLECTROCHIMIE. — *Surtension dans le système oxydo-réducteur fer ferreux-fer ferrique.* Note (*) de M. **Eugène Lewartowicz**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que le coefficient de transfert d'énergie correspondant à la réduction cathodique du fer trivalent est une onction décroissante du rapport r des concentrations des deux formes d'ions présents en solution (Fe^{++}) et (Fe^{+++}). Ainsi nous avons pu expliquer l'allure de la courbe de variation du logarithme de la densité de courant I en fonction du potentiel d'électrode V qui ne possède aucune portion rectiligne nette. Ce résultat est obtenu en appliquant la théorie de R. Audubert [2] et en admettant que la somme des coefficients de transfert de deux réactions est égale à l'unité dans le domaine des faibles surtensions.

Dans le travail présent on étudie simultanément les réactions d'oxydation et de réduction électrolytiques dans le système ferreux-ferrique. Désignons par α, W et K le coefficient de transfert, l'énergie d'activation et la constante cinétique de la réaction $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + \theta$, et respectivement par β, W′ et K′ les mêmes grandeurs correspondant à la réaction inverse. La densité de courant s'exprime dans le cas d'une polarisation anodique par :

$$(1) \qquad I_a = K'(Fe^{++})\, e^{-\frac{W-\alpha FV}{RT}} \left(l - e^{-\frac{(\alpha+\beta)F\eta}{RT}}\right)$$

et par

$$(2) \qquad I_c = K'(Fe^{+++})\, e^{-\frac{W'+\beta FV}{RT}} \left(l - e^{-\frac{(\alpha+\beta)F\eta}{RT}}\right),$$

dans le cas d'une polarisation cathodique. Dans ces formules η représente la surtension, toujours positive; F, le Faraday; R, la constante des gaz et T la température absolue. Le signe « + » devant le terme βFV de la deuxième

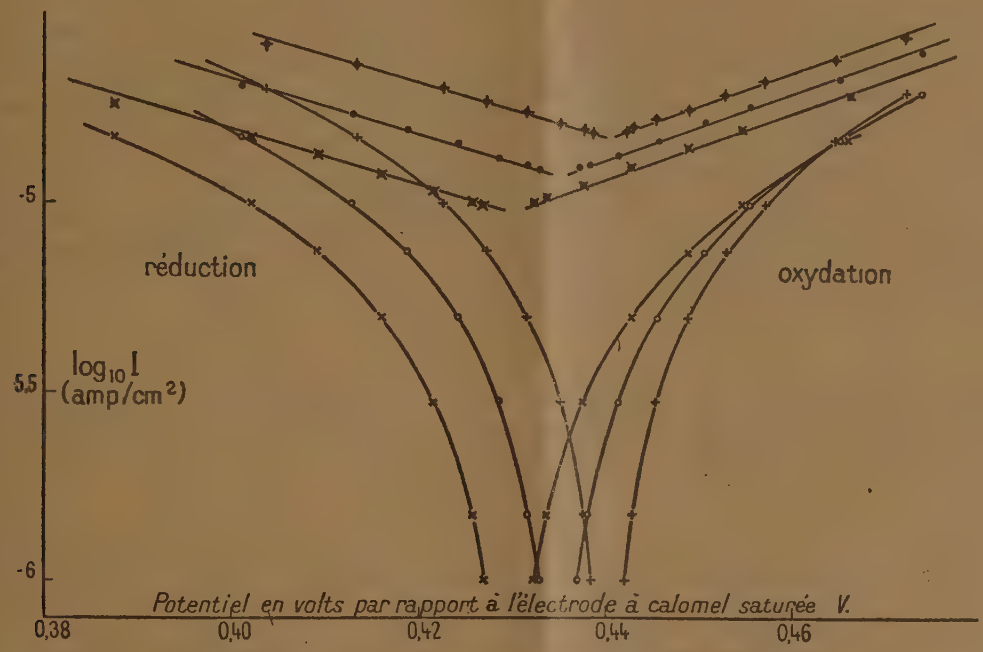
(*) Séance du 28 novembre 1949.

(1) *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 362-365.

(2) *Journ. Phys. et Rad.*, (8), 3, 1942, p. 206-220.

équation provient du fait que dans ce cas le potentiel et la surtension varient dans les sens opposés.

Les expériences ont été effectuées avec des solutions du sel de Mohr et de l'alun de fer et d'ammonium en proportions variables dans l'acide sulfurique normal. La concentration totale en fer $(Fe^{++}) + (Fe^{+++})$ était toujours égale à 0,01 N. Les solutions étaient uniformément agitées à l'aide d'un moteur synchrone et la température maintenue constante à 0°,05 près. Pour toute solution étudiée on prenait alternativement des courbes anodiques et cathodiques à plusieurs températures. A partir des surtensions mesurées et en



$(Fe^{++}) = (Fe^{+++}) = 0{,}005$ N; $(SO_4H_2) = 1$ N. *Points expérimentaux : 20° ×, 25° ○, 30° +, points corrigés 20° ×, 25° •, 30° +*

posant $\alpha + \beta = 1$ on calcule le terme $l - e^{-(\alpha+\beta)F\eta/RT}$ des formules (1) et (2). En déduisant le logarithme de cette valeur calculée de l'ordonnée de chaque point expérimental, on obtient conformément à la théorie des droites, visibles sur la figure, qui contient en outre des courbes expérimentales.

Les pentes des droites ainsi obtenues permettent de calculer indépendamment les valeurs des coefficients de transfert α et β. D'autre part les valeurs des deux énergies d'activation W et W′ peuvent être atteintes en considérant ces portions rectilignes correspondant à diverses températures. On peut calculer ces valeurs soit en les rapportant à un potentiel zéro fixe, soit, ce qui semble être plus logique, à un potentiel zéro égal au potentiel d'équilibre du système Fe^{++}/Fe^{+++}. Le tableau suivant indique les résultats obtenus. Les valeurs de W et W′ correspondent au cas, où le potentiel V est exprimé par

rapport à une électrode à calomel saturée, celles de W_e et W'_e sont déterminées par rapport au potentiel d'équilibre ; elles sont données en kcal.

r	67.	10.	1.	0,1.	0,01.	0,001.
α	0,70	0,67	0,53	0,36	0,21	0,13
β	0,28	0,30	0,43	0,57	0,78	0,84
$\alpha+\beta$	0,98	0,97	0,96	0,93	0,99	0,97
W	10,3	10,3	9,6	9,2	8,1	7,5
W'	7,6	7,4	7,0	6,6	5,0	4,6
W_e	5,1	4,5	4,2	5,1	5,3	5,7
W'_e	9,8	10,0	11,3	13,1	15,0	16,4

Le fait que la somme $\alpha+\beta$ obtenue reste toujours sensiblement égale à l'unité est une preuve de la validité de la méthode de calcul utilisée. En effet, si l'on donne à $\alpha+\beta$ des valeurs différentes de l'unité, la somme des coefficients de transfert obtenus expérimentalement s'écarte d'autant plus de la valeur prise pour base du calcul que celle-ci s'éloigne de l'unité.

Il reste enfin à signaler que les résultats concernant des énergies d'activation ne sont reproductibles que si l'équilibre d'oxydo-réduction est établi, ce qui demande souvent un temps égal à plusieurs jours.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Isotherme* 20° C *des solutions aqueuses renfermant les séléniates et les sulfates d'aluminium et d'ammonium.* Note de M. **Henri Collet**, présentée par M. Louis Hackspill.

Poursuivant l'étude de systèmes quaternaires d'où résultent des aluns sulfuriques et séléniques [1] et [2], j'ai déterminé, à 20° C, les isothermes des systèmes ternaires

$$OH_2 - (SeO_4)_3Al_2 - SeO_4(NH_4)_2, \quad OH_2 - SeO_4(NH_4)_2 - SO_4(NH_4)_2,$$
$$OH_2 - (SO_4)_3Al_2 - SO_4(NH_4)_2, \quad OH_2 - (SeO_4)_3Al_2 - (SO_4)_3Al_2$$

et des trois sections quaternaires

$$OH_2 - (SeO_4)_3Al_2 - SO_4(NH_4)_2, \quad OH_2 - (SO_4)_3Al_2 - SeO_4(NH_4)_2$$

et OH_2 — alun sélénique-alun sulfurique, ainsi que la composition des solutions en équilibre avec trois phases salines.

1° *Système* $OH_2 - (SeO_4)_3Al_2 - SeO_4(NH_4)_2$. — L'isotherme présente trois branches ; les deux extrêmes correspondent aux sels initiaux, la branche intermédiaire à un sel double dont la composition répond à celle de l'alun sélénique d'ammonium $(SeO_4)_3Al_2, SeO_4(NH_4)_2, 24OH_2$.

---

[1] *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1122.

[2] *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1492.

2° *Système* $OH_2 - SeO_4(NH_4)_2 - SO_4(NH_4)_2$. — L'isotherme est formée de deux branches, relatives, l'une au $SeO_4(NH_4)_2$, l'autre au $SO_4(NH_4)_2$.

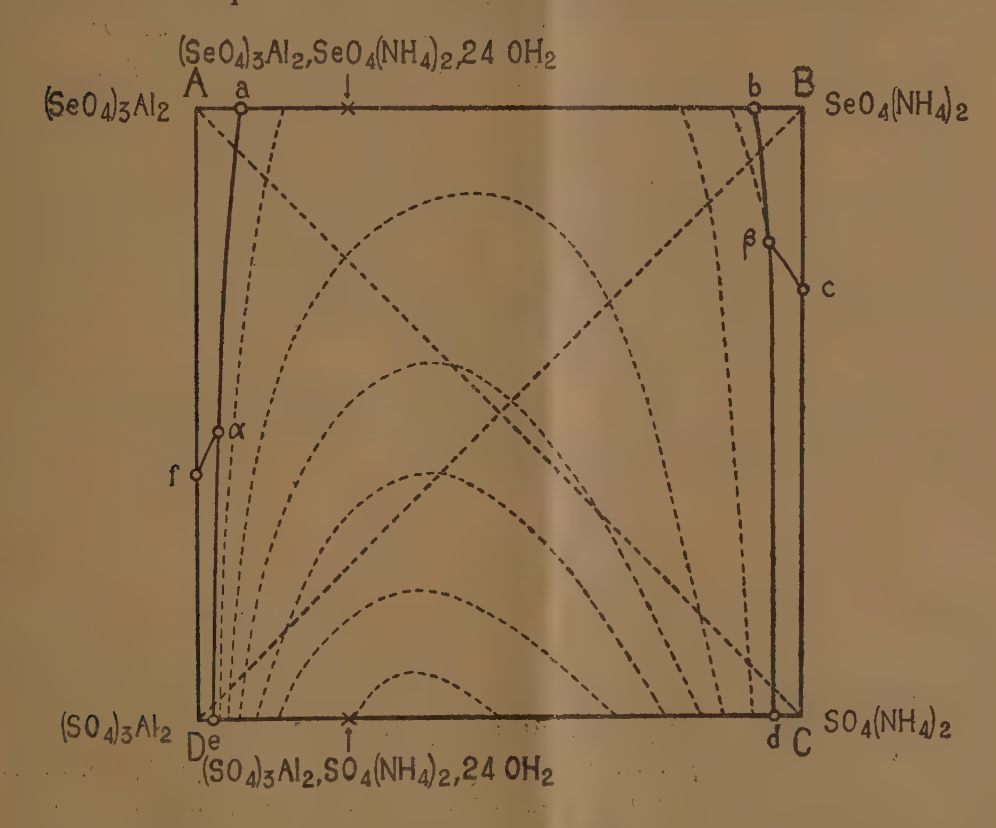
3° *Système* $OH_2 - (SO_4)_3Al_2 - SO_4(NH_4)_2$. — L'isotherme est à trois branches mettant en évidence, outre les deux sels initiaux, l'alun sulfurique d'ammonium $(SO_4)_3Al_2, SO_4(NH_4)_2, 24\,OH_2$.

4° *Système* $OH_2 - (SeO_4)_3Al_2 - (SO_4)_3Al_2$. — Précédemment étudié [1].

5° *Système* $OH_2 - (SeO_4)_3Al_2 - SO_4(NH_4)_2$. — L'isotherme a trois branches relatives : au $(SeO_4)_3Al_2, 22\,OH_2$, à des cristaux mixtes entre aluns sélénique et sulfurique d'ammonium et au $SO_4(NH_4)_2$.

6° *Système* $OH_2 - (SO_4)_3Al_2 - SeO_4(NH_4)_2$. — L'isotherme, analogue à la précédente, met en évidence les deux sels initiaux et les mêmes cristaux mixtes d'aluns.

7° *Système* OH_2—*alun sélénique —alun sulfurique*. — L'isotherme est réduite à une branche unique relative à une série continue de cristaux mixtes.



Il existe, de plus, deux solutions en équilibre avec trois phases solides : α solution constante entre $(SeO_4)_3Al_2, 22\,OH_2$, cristaux mixtes d'aluns et $(SO_4)_3Al_2, 18\,OH_2$, et β solution constante entre $SeO_4(NH_4)_2$, cristaux mixtes et $SO_4(NH_4)_2$.

Le diagramme carré ci-dessus, tracé à partir de ces déterminations, montre l'existence de cinq nappes.

Quatre d'entre elles sont relatives à des sels purs :

A $a\alpha f$ correspond au $(SeO_4)_3Al_2, 22\,OH_2$;

B $c\beta b$ correspond au $SeO_4(NH_4)_2$;

C $d\beta c$ correspond au $SO_4(NH_4)_2$;

D $f\alpha d$ correspond au $(SO_4)_3Al_2, 18\,OH_2$.

La cinquième $ab\beta de\alpha$, la plus étendue, est relative aux cristaux mixtes entre les deux aluns.

Le diagramme montre un isomorphisme complet entre les deux aluns alors que les deux couples : $(SeO_4)_3Al_2 - (SO_4)_3Al_2$ et $SeO_4(NH_4)_2 - SO_4(NH_4)_2$ ne présentent pas de cristaux mixtes.

Par comparaison avec les deux systèmes précédents renfermant le sodium ou le potassium (3), on voit une grande analogie entre ce système et celui contenant le potassium. Il existe dans les deux cas des aluns séléniques et sulfuriques réunis par une nappe de cristaux mixtes, tandis que l'alun sélénique de sodium n'apparaît pas dans le système correspondant. La grosseur relative de l'ion alcalin par rapport à celle de SeO^{4--} peut expliquer ces différences.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la structure des solutions primaires des alliages binaires.* Note de M. **Léon Jollivet**, présentée par M. Albert Portevin.

L'étude des équilibres solide-liquide de ces solutions conduit à des conclusions qui confirment et complètent les enseignements que nous avons tirés de l'étude des milieux métalliques dilués (1).

Désignons par C_{1L} et C_{1S} les concentrations atomiques du solvant dans le liquide et le solide en équilibre à la température absolue T et par C_{2L} et C_{2S} les concentrations correspondantes du soluté.

La relation de van Laar

$$\log\frac{C_{1L}}{C_{1S}} = \frac{H}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T}\right)$$

se vérifie souvent avec précision au voisinage du solvant pur. Cependant la valeur de H qu'on en déduit est parfois très différente de la chaleur de fusion du solvant. En outre, la variation linéaire en fonction de $1/T$ ne s'étend généralement qu'à une faible partie de la solution primaire.

Nous avons constaté que les courbes des variations de $\log(C_{1L}/C_{1S})$ et de $\log(C_{2L}/C_{2S})$ en fonction de $1/T$ sont constituées par une suite de segments rectilignes dans toute l'étendue des solutions primaires. Les figures 1 et 2 représentent de telles courbes pour les solutions de zinc dans l'argent et d'étain dans le plomb.

(3) *Loc. cit.*

(1) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1944.

La première comporte trois zones :

1. $\log \frac{C_{1L}}{C_{1S}} = \frac{1}{R}\left(\frac{h_1}{T_1} - \frac{h_1}{T}\right)$, $\log \frac{C_{2L}}{C_{2S}} = \frac{1}{R}\left(A - \frac{h_2}{T}\right)$;

2. $\log \frac{C_{1L}}{C_{1S}} = \frac{1}{R}\left(\frac{h_1}{T_1} + \frac{h'_1 - h_1}{\theta} - \frac{h'_1}{T}\right)$, $\log \frac{C_{2L}}{C_{2S}} = \frac{1}{R}\left(A + \frac{h'_2 - h_2}{\theta} - \frac{h'_2}{T}\right)$;

3. $\log \frac{C_{1L}}{C_{1S}} = \frac{1}{R}\left(\frac{h_1}{T_1} + \frac{h'_1 - h_1}{\theta} + \frac{h''_1 - h'_1}{\theta'} - \frac{h''_1}{T}\right)$, $\ldots$;

h_1, h'_1, h''_1, $-h_2$, h'_2, h''_2 sont les dégagements de chaleur correspondant au passage d'un atome de la phase liquide à la phase solide. Ces chaleurs peuvent être positives ou négatives et semblent en rapport simple avec la chaleur de fusion des éléments purs. En désignant par ΔS_0 les variations d'entropie à la limite des zones, les relations précédentes peuvent s'écrire

(1) $$\log \frac{C_{1L}}{C_{1S}} = \frac{1}{R}\left(\Delta S_{1T_1} + \Sigma \Delta S_{1\theta} - \frac{h^{(h)}}{T}\right),$$

(2) $$\log \frac{C_{2L}}{C_{2S}} = \frac{1}{R}\left(A + \Sigma \Delta S_{2\theta} - \frac{h_2^{(h)}}{T}\right).$$

Ainsi pour toutes les solutions d'une même zone le changement de phase d'un atome produit le même effet thermique. Cette propriété commune, qui en conditionne beaucoup d'autres, caractérise un état intermédiaire entre les corps purs et les composés définis que nous proposons de nommer *cellide* pour rappeler que ses constituants en proportions variables son disposés dans une structure qui leur confère à chacun un niveau d'énergie constant. De tels cellides existent dans l'état liquide et dans l'état solide. Ils coexistent en équilibre pendant la solidification. Au passage d'un cellide à un autre la variation brusque des niveaux d'énergie compense à peu près le travail interne, de sorte que les manifestations extérieures sont très faibles et que l'on peut calculer la chaleur totale de solidification d'un alliage en ajoutant simplement les effets thermiques correspondant aux cellides successifs formés pendant la solidification.

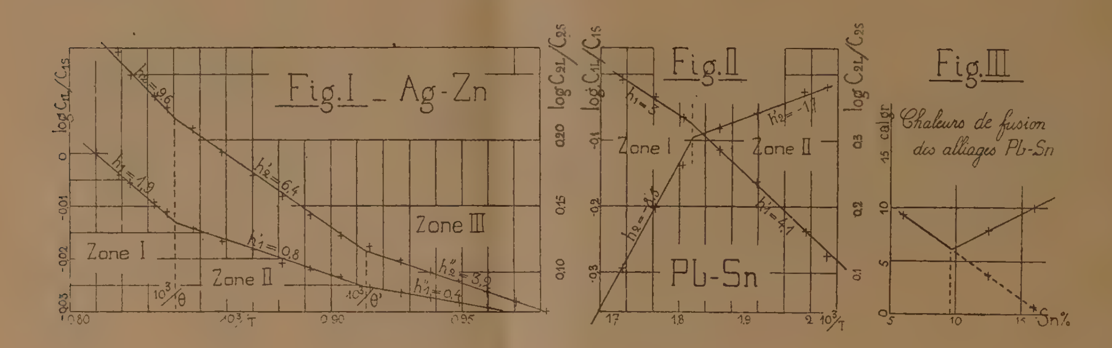
Les deux exemples suivants illustrent ce qui précède et montrent que la notion de cellide rend compte d'observations inexpliquées jusqu'ici.

Solutions primaires de zinc dans l'argent. — La figure I représente les relations (1) et (2) calculées d'après le diagramme établi par H. Rothery ([2]). Les limites des zones correspondent à des solides contenant 4 % et 15 % at. de zinc. Stockdale et ses collaborateurs constatent de très légères augmentations de la densité ([3]) et du paramètre des cristaux ([4]) pour des concentrations semblables.

([2]) *P. T. Roy. Soc.*, 233, V, 1934, p. 65.
([3]) *Inst. Met.*, 66, 1941, p. 287,
([4]) *Inst. Met.*, 67, 1941, p. 79.

	Zn (at %).		
Limites des cellides solides	4	15	28
Maxima de densité (Stockdale)	2	15	28
Maxima du paramètre (Stockdale)	3	17	29

Ces résultats confirment la notiou de cellide et expliquent les maxima observés.



Solutions primaires d'étain dans le plomb. — La figure II représente les relations 1 et 2 calculées d'après le diagramme établi par Stockdale ([5]). Elle montre deux zones dont la limite commune correspond à un solide contenant 15,5 % at. d'étain. Stockdale signale que les coudes du solidus sur les courbes de refroidissement diminuent progressivement et disparaissent à partir de 16 % (poids) d'étain. Les chaleurs de fusion déduites des formules (1) et (2) sont représentées sur la figure III. On voit qu'elles peuvent s'annuler à partir de 16,5 % par suite de la persistance du premier cellide hors de son domaine dans les alliages lentement refroidis, ce qui explique l'anomalie observée.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Détermination de la carboxyréactivité des combustibles pour gazogènes à moteur.* Note (*) de MM. **Henri Guérin**, **Marcel Dupoizat**, **Georges Laplace** et **Lucien Hosti**, présentée par M. Paul Lebeau.

Nous avons appliqué à une trentaine d'échantillons de combustibles pour gazogènes à moteur la méthode décrite précédemment par deux d'entre nous ([1]) pour la détermination de la carboxyréactivité d'un combustible. Nous rappellerons que dans cette méthode on fait agir, dans des conditions précisées, une quantité connue d'anhydride carbonique sur un volume donné du charbon à essayer ($7^{cm^3},5$ de combustible passant à travers le tamis 20 et refusé au

([5]) *Inst. Met.*, 49, 1932, p. 267.

(*) Séance du 5 décembre 1949.

([1]) H. Guérin et M. Dupoizat, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 165-167.

tamis 40). On opère aux températures de 800, 900, 1000, ou 1100°, la durée de contact étant de l'ordre de celle qui est réalisée dans les appareils d'utilisation. Dans cette série d'essais, cette durée était de l'ordre de 2/100 de seconde à 900°.

Après analyse des gaz extraits, on peut, connaissant les concentrations respectives en oxyde de carbone : C_{CO} et en anhydride carbonique : C_{CO_2}, de ces gaz, calculer pour chaque essai l'*indice de carboxyréactivité*, défini comme le pourcentage d'anhydride carbonique transformé en oxyde de carbone dans les conditions de l'essai, conformément à la réaction

$$CO_2 + C = 2CO.$$

Cet indice peut s'exprimer par la formule

$$\text{Indice de carboxyréactivité} = \frac{\frac{1}{2} C_{CO}}{\frac{1}{2} C_{CO} + C_{CO_2}} \times 100 = \frac{C_{CO}}{C_{CO} + 2 C_{CO_2}} \times 100.$$

TABLEAU.

Nos.	Nature des échantillons.	Indices de carboxyréactivité à 800°.	900°.	1000°.	1100°.	Teneurs (%) en matières volatiles.	Températures de combustion vive (°C).
	CHARBONS DE BOIS.						
	a. *Échantillons commerciaux.*						
1	....	11,6	20,4	46,5	86,2	15,7	330
2	....	7	13	44,5	84	17,75	345
3	....	6,6	15,8	35,2	64,5	22,37	275
4	Charbon comprimé (A).	3,9	15	44,5	81,5	15,30	375
5	» » (B).	6,4	13,3	36,8	69	18,30	315
	b. *Échantillons de laboratoire.* Origine :						
6	Hêtre..................	4,2	13,2	33,9	72	21	315
7	Aulne..................	3,6	11,18	29	60	18,60	375
8	Pin maritime..........	2,7	6,4	23	56	18,50	385
9	Palétuvier............	1,7	5,3	17,8	36	42,20	275
10	Chêne.................	1,1	3,45	11,1	26,2	20,10	385
	SEMI-COKES DE :						
1	Bruay..................	0,56	1,4	3,10	7,30	14	490
2	Nœux..................	0,40	0,50	1,70	5,40	8,15	525
	ANTHRACITES DE :						
1	Vicoigne...............	0,40	0,32	0,70	2	7,95	510
2	Grand'Combe..........	0,69	0,33	0,36	0,8	7,50	525

Dans le tableau ci-dessus sont donnés les indices de carboxyréactivité des échantillons examinés, leur teneur en matières volatiles et leur température de combustion vive. De l'examen des résultats, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° L'essai de carboxyréactivité proposé permet de différencier nettement non seulement des combustibles appartenant à diverses catégories, mais des échantillons d'une même catégorie.

C'est ainsi que pour des charbons de bois, nous constatons que l'indice de carboxyréactivité peut varier entre 2 et 11 à 800°, 20 et 86 à 1100°.

2° Comme on l'a déjà indiqué, la carboxyréactivité augmente très rapidement avec la température.

3° Étant données les variations observées des indices de carboxyréactivité, en fonction de la température, on doit obligatoirement effectuer la comparaison de ces derniers à la température la plus intéressante dans la pratique, à savoir celle de leur utilisation.

4° Aucune relation précise n'apparaît entre l'indice de carboxyréactivité d'une part, l'indice de matières volatiles et la température de combustion vive d'autre part, comme l'avaient admis parfois d'autres auteurs [2], [3] et [4].

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur l'équilibre tautomérique entre les méthylacènes et les méthylènedihydroacènes*. Note de M. **Gaston Berthier** et Mme **Alberte Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'énergie de résonance théorique des méthylacènes (A) est toujours supérieure à celle des méthylènedihydroacènes (B) correspondants, la différence entre les énergies de ces deux formes diminuant avec l'allongement de la chaîne [1]. Ce résultat reste valable même quand on tient compte des incréments de résonance dus à l'hyperconjugaison des groupes CH_3 et CH_2. On serait donc tenté de prévoir que ces composés doivent exister essentiellement sous la forme (A), avec, peut-être, un faible pourcentage de la forme (B) pour les acènes supérieurs. Or, Clar et Wright [2] ont montré récemment que le dérivé du pentacène existe presque entièrement sous la forme (B) et que déjà le dérivé du naphtacène contient probablement une forte proportion de

(2) A. A. Orning, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 1944, p. 813-816.

(3) K. Bunte, *Z. Ang. Chem.*, **39**, 1926, p. 132-138.

(4) L. Markowski, *Khim. Tverdogo Topliva*, **7**, 1936, p. 574-585; *Chim. et Ind.*, **37**, 1937, p. 1081.

(1) J. Syrkin et M. Diatkina, *Acta physicochimica U.R.S.S.*, **21**, 1946, p. 641.

(2) *Nature*, **163**, 1949, p. 921.

cette forme. L'étude théorique d'une tautomérie par la seule comparaison des stabilités relatives des isomères en équilibre s'avère donc insuffisante.

CH_3 (A) CH_2 H_2 (B) $CH_2^{\cdot}$ (C) CH_2^{-} (D)

Nous avons essayé de déterminer quelle devrait être la position de l'équilibre tautomère par un autre procédé : le passage d'une forme à l'autre mettant en jeu la rupture d'une liaison C — H, puis la formation d'une nouvelle liaison C — H ([3]), au lieu d'examiner les stabilités des formes initiale et finale nous avons étudié la structure électronique du composé intermédiaire, qui se trouve être le radical libre acylméthyle (C) ou l'ion correspondant (D) selon que l'on admet une rupture homo- ou hétéropolaire. La connaissance de la distribution de l'électron célibataire dans (C) ou de la charge négative dans (D) permet alors de prévoir sur quel élément de la périphérie moléculaire ira se fixer le radical $H^{\cdot}$ ou l'ion H^{+}. Dans cette Note nous avons supposé, pour la simplicité des calculs, que le composé intermédiaire est un radical libre, mais des considérations tout à fait analogues peuvent être développées dans le cas d'un ion. La figure 2 représente la distribution de l'électron célibataire dans les radicaux libres phénylméthyle-pentacylméthyle, évaluée selon un procédé décrit précédemment par l'un de nous ([4]).

0,628 CH_2 0,124 0,124 0,124 (I)

0,511 CH_2 0,070 0,070 0,139 0,070 0,139 (II)

0,317 CH_2 0,085 0,085 0,085 0,085 0,085 0,171 0,085 (III)

0,223 CH_2 0,058 0,058 0,058 0,086 0,086 0,058 0,115 0,173 0,086 (IV)

0,145 CH_2 0,057 0,057 0,057 0,057 0,057 0,057 0,057 0,114 0,171 0,114 0,557 (V)

([3]) Il a été démontré que la facilité de rupture d'une liaison C-H du méthyle, ainsi que le gain d'énergie de résonance qui en résulte, sont d'autant plus grands que le substituant est fixé sur un acène plus volumineux (B. Pullman *Comptes rendus*, 222, 1946, 1936). On observe une évolution inverse dans la série des méthylènedihydroacènes, ou le groupement $C=H_2$ du cycle devient de plus en plus solide à mesure que la chaîne s'allonge.

([4]) Mme A. Pullman, *Far. Soc. Disc.*, 2, 1947, p. 26.

On constate que la délocalisation de l'électron célibataire est d'autant plus prononcée que l'acène est plus grand. Dans les radicaux (I) et (II), la probabilité de présence de l'électron libre sur le carbone extracyclique est supérieure à 50 %, mais à partir de (III) la majeure partie de cet électron se trouve sur le cycle. Toutefois dans (III) et (IV) l'indice de valence libre du carbone extracyclique reste encore supérieur à celui de tous les autres carbones; c'est donc sur ce carbone que l'atome de H ira se fixer. *Par contre, dans* (V) *l'indice de valence libre maximum se trouve, pour la première fois, sur le carbone du cycle situé en para du groupe extracyclique* CH_2; *l'atome de* H *ira donc se fixer de préférence sur ce carbone, ce qui explique la prédominance de la forme* (B) *dans l'équilibre tautomérique du composé à cinq noyaux.* Dans (IV) l'indice de valence libre du carbone en para est assez proche de celui du carbone extracyclique pour rendre compte de la présence, à côté de la forme (A) qui domine, d'une forte proportion de la forme (B).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les variations d'absorption des corps organiques dans les séries homologues.* Note de M[mes] **Pauline Ramart-Lucas** et **Thérèse Guilmart**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Après avoir montré que les lois qui avaient été énoncées concernant les variations d'absorption qui se produisent lorsque, dans des séries homologues telles que $A(CH_2)^n B$ (A et B étant des chromophores quelconques), n prend des valeurs croissantes, ne pouvaient être retenues, l'une de nous a établi que, dans de telles séries, l'absorption cesse généralement de varier pour $n \geq 2$. A et B possèdent alors leur absorption *limite*, à laquelle correspond un comportement chimique *limite*, ainsi que cela a été constaté pour toutes les séries étudiées (pour $n > 2$ les vitesses et les énergies de réaction des fonctions restent constantes).

Ces lois simples, mais fondamentales, ont permis de découvrir des phénomènes qui ne pouvaient être prévus par nos schémas et qui, en fait, n'avaient pas même été envisagés (déformation électronique du carbone et de l'azote par effet stérique et par cyclisation, existence d'une isomérie nouvelle).

Cependant, ne disposant pas alors de microphotomètre, nous avions dû nous contenter de déterminer, de façon approximative, la forme et la position des bandes principales sans pouvoir étudier les bandes fines dont elles sont formées et, par suite, connaître les changements d'absorption trop faibles pour pouvoir être décelés par l'examen des plaques au comparateur.

Cette étude devait permettre de mieux préciser la valeur de n à partir de laquelle A et B possèdent leurs spectres *limites* et ainsi d'établir si cette valeur est indépendante de leur nature et si, pour les termes supérieurs, l'absorption reste rigoureusement constante. Dans le cas contraire, cela signifierait que l'influence mutuelle de A et B en tant que s'exerçant le long de la chaîne, ayant

cessé, il s'en manifeste une autre, mais cette fois dans l'espace, ayant pour effet d'amener les fonctions à proximité l'une de l'autre par un enroulement de la chaîne et de provoquer ainsi une variation dans les orbites électroniques des atomes fonctionnels soit par un *couplage*, soit par une déformation des angles valentiels.

Nous résumons ici les résultats obtenus par enregistrement au microphotomètre du spectre des six premiers termes de chacune des séries :

(I) $C_6H_5.(CH_2)^nH$, (II) $C_6H_5(CH_2)^n.CH{=}CH_2$, (III) $C_6H_5.(CH_2)^n.C_6H_5$, (IV) $C_6H_5.(CH_2)^n.CONH_2$, (V) $C_6H_5.(CH_2)^n.COOH$, (VI) $C_6H_5.(CH_2)^n.CHO$, (VII) $C_6H_5.(CH_2)^n.CH(CH_3).CHO$, (VIII) $C_6H_5.(CH_2)^n.CO.CH_3$.

Le spectre *limite* du noyau C_6H_5 est constitué, dans l'ultraviolet moyen, par une bande principale, formée elle-même de neuf bandes fines (soient A, B, C, D, E, F, G, H, I, ces bandes). Nous donnons (sauf pour la bande I) les positions des maxima d'absorption (exprimées en fréquences $\nu.10^{-12}$) des bandes présentes dans le spectre des trois premiers termes de (I) et, pour les autres séries, les maxima des bandes de chaque terme jusqu'à celui dans lequel le noyau aromatique possède son spectre *limite*, c'est-à-dire celui du toluène.

Série.	*n*.	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.	
(I)	0	1,117	–	1,149	–	1,176	–	1,205	1,234	$\nu\ 10^{-12}$
	1	1,117	1,134	1,147	1,156	1,176	1,185	1,205	1,237	»
	2	1,120	1,135	1,149	1,160	1,176	1,183	1,209	1,237	»
(II)	1	1,120	1,134	1,147	1,158	1,176	1,185	1,207	1,237	»
(III)	1	1,111	–	1,143	1,156	1,176	–	1,204	1,237	»
	2	1,120	1,134	1,147	1,163	1,176	1,181	1,207	1,237	»
(IV)	1	1,120	1,136	1,149	1,163	–	1,187	1,209	1,240	»
	2	1,120	1,134	1,149	1,163	1,178	1,185	1,211	1,240	»
(V)	1	1,120	1,136	–	1,163	–	1,185	1,209	1,237	»
	2	1,120	1,136	1,149	1,164	–	1,187	1,209	1,240	»
	3	1,124	1,136	1,151	1,163	1,181	1,187	1,211	1,240	»
(VI)	1	1,120	1,134	–	1,158	–	–	1,207	1,245	»
	2	1,120	1,134	1,147	1,160	1,174	1,185	1,209	1,237	»
(VII)	1	–	1,132	–	1,160	–	–	1,216	1,255	»
	2	1,120	1,132	1,145	1,158	1,176	1,185	1,207	1,237	»
(VIII)	1	1,128	–	–	1,154	–	1,181	1,205	–	»
	2	1,120	1,134	1,147	1,160	1,174	1,185	1,210	1,237	»

D'après ces résultats, si *n* est le nombre des carbones méthaniques de la chaîne qui unit le groupe fonctionnel au radical aromatique, celui-ci possède, aux erreurs d'expérience près, la même absorption (donc la même structure

électronique et par suite la même réactivité chimique), pour $n \geqq 1$ dans les séries (I) et (II), pour $n \geqq 2$ dans les séries (III), (IV), (VI), (VII) et (VIII). Enfin, dans la série des acides (V), l'absorption *limite* du noyau n'est atteinte que pour $n \geqq 3$.

Les spectres des fonctions éthyléniques, amide, acide étant masqués par celui du noyau benzénique n'ont pu être étudiés. Une réserve s'impose donc en ce qui les concerne. Toutefois, il est à penser que, dans une série donnée, ces fonctions atteignent leurs propriétés *limites* pour les mêmes valeurs de n, comme nous l'avons constaté dans le cas des phénylcétones (VIII) dans lesquelles C_6H_5 — et $>C=O$ atteignent leurs absorptions *limites* pour le même terme.

En définitive : dans une série homologue telle que $C_6H_5-(CH_2)^n-B$ la variation d'absorption, provoquée par l'influence mutuelle des deux chromophores, n'est pas seulement fonction de n, mais aussi de la nature de B. Dans les séries étudiées, la valeur de n pour laquelle cette influence cesse de se manifester, du point de vue spectral, varie de 1 à 3.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des β-alcoyl-phénylhydrazines sur les composés carbonylés et absorption dans l'ultraviolet moyen des produits qui se forment.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

En vue d'obtenir des composés hydraziméthyléniques de forme (I), pratiquement et théoriquement intéressants, j'ai été conduit à étudier l'action des β-alcoyl-phénylhydrazines sur les composés carbonylés et sur leurs dérivés (acétals, etc.). A ma connaissance, il n'a été étudié jusqu'ici que l'action de la β-méthyl-phénylhydrazine sur le formol avec production de la diphényl-diméthyl-hexahydrotétrazine [1] (II) F 148°, et sur l'acétylacétate d'éthyle avec formation en quantités minimes de la 1-phényl-2.3 diméthyl-5 pyrazolone [2]. L'absorption dans l'ultraviolet moyen du composé (II) (courbe 4) [3] est semblable à celle de la phénylhydrazine (courbe 3) et des β-alcoyl-phénylhydrazines étudiées [4].

La présente Note contient quelques-uns des résultats obtenus au cours de ces recherches.

En chauffant la β-[1-phényl-propyl]-phénylhydrazine avec l'éthoxycrotonate d'éthyle de 140° à 180° jusqu'à cessation de distillation d'alcool, on obtient à côté d'autres produits (NH_3 en quantités importantes, etc.), un

---

(*) Séance du 5 décembre 1949.

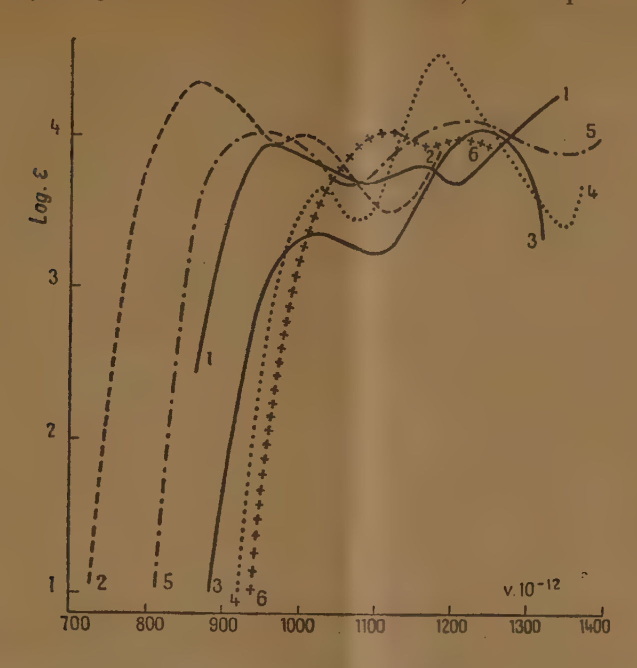
(1) Knorr et Weidel, *Ber. d. chem. Ges.*, 42, 1909, p. 3526.

(2) Knorr, *Liebig's An.*, 238, 1881, p. 160.

(3) Les mesures d'absorption dans l'U. V. moyen de tous les composés étudiés ici, ont été effectuées en milieu alcoolique (95 %).

(4) *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 14, 1947, p. 442.

composé (5) (F 147°, aig. incolores dans le toluène) identique à celui obtenu par



action de l'acétylacétate d'éthyle (ou de l'éthoxycrotonate d'éthyle) sur la phénylhydrazine et représenté par la formule (III) (6).

$R.N—N.C_6H_5$ / $CH.R'$ { R = alcoyle, acidyle, R' = alcoyle, aryle.
(I)

$C_6H_5.N$ — $N.CH_3$ / $H_2C\langle\ \rangle CH_2$ / $CH_3.N$ — $N.C_6H_5$
(II) (7)

$CH_3.C$ / HC — C — $C.CH_3$ / OC — C — N / O — $N.C_6H_5$
(III)

$C_6H_5.(C_2H_5)CH.N—N.C_6H_5$ / C_6H_5CH
(IV)

La formation du composé (III) à partir de la β-alcoyl-phénylhydrazine pré-

(5) La formule $C_6H_5.(C_2H_5)CH.N—N.C_6H_5$ / CO suggérée précédemment (*Praktikæ de l'Académie d'Athènes*, 16, 1941, p. 118) pour le composé 147° ne doit pas être retenue.

(6) Stollé, *Ber. d chem. Ges.*, 38, 1905, p. 3856.

(7) Ou

$CH_3.N$ — $N—C_6H_5$ / $H_2C\langle\ \rangle CH_2$ / $CH_3.N$ — $N.C_6H_5$

cédente implique sa désalcoylation dont le mécanisme ([8]) sera étudié dans un Mémoire ultérieur.

Le spectre du composé (III) (courbe 5) présente la même forme que les spectres des dérivés alcoylés de la 1-phényl-5-pyrazolone ([9]) et en particulier le spectre de la 1-phényl-2-benzyl-3-méthyl-5-pyrazolone F 119° (courbe 6). Les courbes de ces deux substances, constituées des deux bandes d'intensité à peu près égale, présentent des différences surtout dans la largeur de leurs bandes et dans la position des bandes les plus proches du visible.

Enfin, en chauffant de 140 à 190° un mélange équimoléculaire de l'acétal du benzaldéhyde et de la β-[1-phényl-propyl]-phénylhydrazine jusqu'à cessation de distillation d'alcool, on obtient, à côté des produits de décomposition (NH_3, etc.), un composé que l'on peut considérer comme étant probablement la 1.3-diphényl-2-[1-phényl-propyl]-hydraziméthylène (IV), $C_{22}H_{22}N_2$. $É_{14}$ 240-243°; F environ 132° (aig. incolores dans l'alc.). Il est très soluble dans le benzène, l'éther et peu soluble dans l'éther de pétrole. A ma connaissance, aucun composé du type I n'a été signalé jusqu'ici.

La bande d'absorption la plus proche du visible du composé (IV) (courbe 1) est située entre les bandes correspondantes de la phénylhydrazone du benzaldéhyde (courbe 2) et de la phénylhydrazine. Mais la forme de la courbe de ce même produit (IV) se rapproche plutôt de celle de la phénylhydrazone du benzaldéhyde que de la phénylhydrazine.

Je poursuis ces recherches.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode générale de synthèse du méta crésol et de ses homologues méta alcoylés.* Note de MM. **Georges Darzens** et **Georges Lévy**, transmise par M. Marcel Delépine.

Dans une Note déjà ancienne ([1]) nous avons montré que l'on pouvait transformer directement en phénols des cétones du type de la cyclohexanone en les déshydrogénisant par l'action du soufre à haute température.

Il nous a paru intéressant de rechercher si la même réaction ne serait pas possible avec les cyclohexénones dont les dérivés méta méthylés et alcoyles sont facilement accessibles par la méthode générale de Knœvenagel ([2]).

Cette méthode consiste en effet à condenser deux molécules d'ester acétylacétique avec une molécule d'un aldéhyde R—COH en présence d'une petite

---

([8]) Déshydrogénation en phénylhydrazone de la propiophénone et décomposition de celle-ci avec formation de phénylhydrazine.

([9]) D. Biquard et P. Grammaticakis, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 8, 1941, p. 250.

([1]) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 181.

([2]) Knœvenagel et Klages, *Ber. d. deutch. chem. Gesel.*, 36, 1903, p. 2150; *Ann. der Chem.*, 281, 1894, p. 45, 97 et 111; 288, 1895, p. 329, 336, 357, 359 et 368.

quantité d'une base organique forte comme la diéthylamine ou la pipéridine. On obtient ainsi, avec un très bon rendement, un diester d'un diacide céto-cyclohexénique de formule (I) qu'il suffit de saponifier et de décomposer avec perte d'acide carbonique pour obtenir une cyclohexénone méta méthylée et alcoylée de formule (II).

$$\begin{array}{c} CO \\ CH_3 \quad CH_2-CO_2C_2H_5 \\ + \\ CH_3-CO \quad COH-R \\ CH_2 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CO \\ CH \quad CH-CO_2C_2H_5 \\ I \\ CH_3-C \quad CH-R \\ CH \\ | \\ CO_2C_2H_5 \\ \downarrow \\ CO \\ CH \quad CH_2 \\ II \\ CH_3-C \quad CH-R \\ CH_2 \end{array}$$

L'expérience a pleinement confirmé cette suggestion et il en résulte une excellente méthode générale de synthèse du méta crésol et de ses homologues méta alcoylés, d'autant plus intéressante qu'il n'existe pas, à notre connaissance, de méthodes pratiques pour accéder à ces phénols [formule (III)].

La transformation de ces cyclohexénones en phénols par l'action du soufre est le résultat d'une oxydation ou, plus exactement, d'un enlèvement de deux atomes d'hydrogène comme le montre le schéma

$$\begin{array}{c} CO \\ CH \quad CH_2 \\ CH_3-C \quad CH-R \\ CH_2 \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} C-OH \\ CH \quad CH \\ II \\ CH_3-C \quad CH-R \\ CH_2 \end{array} \xrightarrow[-H_2S]{+S} \begin{array}{c} C-OH \\ CH \quad CH \\ III \\ CH_3-C \quad CH-R \\ CH \end{array}$$

Cette réaction exige une température de 230° à 240° et elle est avantageusement réalisée sous pression, en autoclave ou tube scellé. L'hydrogène sulfuré qui se forme, loin de nuire comme on aurait pu le craindre, exerce, au contraire, une action favorable, sans doute en augmentant la solubilité du soufre dans la masse.

Cette technique est d'ailleurs absolument nécessaire pour la cyclohexénone dont le point d'ébullition de 199°-200° à la pression ordinaire est inférieure à celle exigée. Lorsque la réaction est terminée, ce qui nécessite 10 à 12 heures, on reprend le produit par de la soude étendue qui dissout le phénol formé et cette solution, après filtration, est épuisée à l'éther de pétrole pour en extraire les parties non phénoliques. Le phénol est enfin précipité par un acide minéral ou un courant d'acide carbonique, et extrait suivant la technique habituelle.

La méthylcyclohexénone, obtenue par la condensation de l'ester acétylacétique avec le formol, donne ainsi le méta-crésol pur, cristallisé et fondant vers 10° avec un rendement de près de 95 %. La diméthylcyclohexénone provenant

de la condensation de l'ester acétylacétique avec l'aldéhyde acétique, nous a donné le métaxylénol symétrique fondant à 64° et se trouvant en petite quantité dans le goudron de houille et les goudrons obtenus par distillation des bois de chêne et de bouleau d'où il est difficile de l'extraire.

Enfin la condensation de l'ester acétylacétique avec l'aldéhyde pivalique, c'est-à-dire le triméthylacétaldéhyde, nous a donné une méthyl-butyl tertiaire cyclohexénone distillant à 130° sous 12^{mm} et un méthyl-butyltertiaire phénol symétrique distillant à 135-137° sous 13^{mm}, dérivés qui n'avaient pas encore été préparés. Tour ces phénols à structure symétrique présentent la propriété importante de pouvoir, à leur tour, donner facilement des dérivés trisubstitués. C'est ainsi qu'ils donnent facilement des dérivés trinitrés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude du thényl-2 thiol et de ses dérivés.* Note de M. **Paul Cagniant**, transmise par M. Marcel Delépine.

Le thényl-2 thiol (I) a été sodé dans l'alcool absolu puis condensé avec l'iodure de méthyle, le bromacétate d'éthyle, l'α-bromopropionate d'éthyle et le β-bromopropionate d'éthyle. On obtient respectivement : le (thényl-2)-méthylthioéther (II), le (thényl-2)-mercaptoacétate d'éthyle (III), l'α-(thényl-2)-mercaptopropionate d'éthyle (IV) et le β-(thényl-2)-mercaptopropionate d'éthyle (V). La saponification des esters (III), (IV) et (V) conduit facilement aux acides correspondants (VI), (VII) et (VIII).

Thiophène (S) —CH_2—S—R

(I) $R = H$
(II) $R = CH_3$
(III) $R = CH_2—COOC_2H_5$
(IV) $R = CH(CH_3)—COOC_2H_5$
(V) $R = (CH_2)_2—COOC_2H_5$
(VI) $R = CH_2—COOH$
(VII) $R = CH(CH_3)—COOH$
(VIII) $R = (CH_2)_2—COOH$

Ces acides ont été transformés en chlorures par action de $SOCl_2$, puis soumis à l'action cyclisante de Cl_4Sn en solution sulfocarbonique; seuls les chlorures des acides (VI) et (VII) ont pu être ainsi cyclisés respectivement en céto-4 tétrahydro-4.5.6.7 thia-6 thionaphtène (IX) et céto-4 méthyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 thia-6 thionaphtène (X). Le chlorure de l'acide (VIII), dans ces conditions, est complètement résinifié. Si l'on opère de même avec Cl_3Al comme catalyseur au lieu de Cl_4Sn, on n'obtient dans tous les cas que des produits résineux.

S 1 2 3 — CH_2 7, S 6, CH—R 5, C=O 4

(IX) $R = H$
(X) $R = CH_3$

Description des corps nouveaux obtenus. — (I) $C_5H_6S_2$ [1], E_{15} 86°, $d_4^{19,5}$ 1,168, n_D^{15} 1,5750, obtenu avec environ 80% de rendement par chauffage de l'α-chlorométhylthiophène avec la thiourée en solution acétonique; le chlorure de (thényl-2)-isothiouronium [($C_6H_9N_2S_2Cl$, F 163°, cristaux incolores) (benzène-alcool)] rapidement obtenu est décomposé en (I) par la soude aqueuse à 10%. — (II). $C_6H_8S_2$, E_{15} 94°,5, $d_4^{20,5}$ 1,146, n_D^{20} 1,5775, liquide mobile incolore, d'odeur forte et désagréable; donne avec Cl_2Hg, en solution alcoolique, un dérivé caractéristique et reproductible fondant instantanément à 113° avec décomposition, poudre incolore (alcool). — (III). $C_9H_{12}O_2S_2$, $E_{15,5}$ 160°, $d_4^{20,5}$ 1,192, n_D^{20} 1,5452, liquide incolore d'odeur peu prononcée; acide correspondant (VI) $C_7H_8O_2S_2$, E_{16} 196°,5, d_4^{22} 1,319, n_D^{20} 1,5898, huile incolore ne cristallisant pas; chlorure correspondant $C_7H_7OS_2Cl$, E_{16} 150°, liquide faiblement coloré; amide correspondant $C_7H_9ONS_2$, F 102°,5 longues aiguilles brillantes incolores (benzène-éther de pétrole). — (IV). $C_{10}H_{14}O_2S_2$, E_{14} 155°, d_4^{19} 1,187, n_D^{20} 1,5470, liquide incolore; acide correspondant (VII) $C_8H_{10}O_2S_2$, E_{14} 194°, F 62°, cristaux incolores (éther de pétrole); chlorure correspondant $C_8H_9OS_2Cl$, $E_{14,5}$ 150°; liquide peu coloré; amide correspondant $C_8H_{11}ONS_2$, F 94°, paillettes brillantes (benzène-éther de pétrole). — (V). $C_{10}H_{14}O_2S_2$, E_{15} 175°, $d_4^{20,5}$ 1,170, n_D^{20} 1,5424, liquide incolore; acide correspondant (VIII) $C_8H_{10}O_2S_2$, E_{15} 204°, F 70°,5, cristaux incolores (éther de pétrole); chlorure correspondant $C_8H_9OS_2Cl$, E_{15} 175°, liquide à peine coloré; amide correspondant $C_8H_{11}ONS_2$, F 94°, larges paillettes nacrées incolores (éther de pétrole) (le point de fusion mélangé de cet amide et de son isomère précédent présente un abaissement considérable). Cétone (IX) $C_7H_6OS_2$, E_{1} 167°, F 41°,5, beaux cristaux incolores d'odeur cétonique (éther de pétrole); oxime $C_7H_7ONS_2$, F 135°, petites paillettes brillantes incolores (benzène-éther de pétrole); semicarbazone, $C_8H_9ON_3S_2$, F_{inst} 288°, poudre incolore (alcool). Cétone (X) $C_8H_8OS_2$, E_{16} 170°, huile légèrement colorée; oxime $C_8H_9ONS_2$, F 151°, petites paillettes brillantes (benzène-éther de pétrole); semicarbazone $C_9H_{11}ON_3S_2$, F_{inst} 259°,5, poudre microcristalline incolore (alcool). La cétone (IX) est une des isologues soufrés du céto-4 isothiachromane de Lesser et Mehrlander [2].

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un isomère* méta *de la chloromycétine.* Note de MM. **Buu-Hoï** et **Ng. H. Khôi**, transmise par M. Marcel Delépine.

La chloromycétine (*d*-(—)-*thréo*-dichloracétamino-2 paranitrophényl-1 propanediol-1,3) (I) est remarquable non seulement par la présence dans sa molécule de groupements inconnus auparavant dans la nature, mais aussi par le fait que c'est le premier antibiotique naturel important dont la synthèse industrielle est actuellement possible.

Les relations entre la structure moléculaire et le pouvoir antibiotique de ce corps sont encore très peu connues [1], et, de ce fait, la préparation des divers isomères possibles de la chloromycétine constitue une tâche urgente. Nous

(1) Signalé tout récemment par Kipings et Ornfelt (*J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3571), qui n'en donnent pas les caractéristiques physiques.

(2) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 56, 1923, p. 1642.

(1) *Voir* à ce sujet Rebstock, Crooks, Controulis et Bartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2460.

décrivons ici la synthèse d'un isomère *méta*, que nous pensons être le (*d*, *l*)-*thréo*-dichloracétamino-2 métanitrophényl-1 propanediol-1,3 (II). Cette synthèse, inspirée de la synthèse de la chloromycétine elle-même de Loren M. Long et Troutman ([2]), comprend six stades

$$NO_2-C_6H_4-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{NH-COCHCl_2}{C}}-CH_2OH \qquad \text{(I)}$$

$$NO_2-C_6H_4-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{NH-COCHCl_2}{C}}-CH_2OH \qquad \text{(II)}$$

à partir de l'ω-bromo-métanitroacétophénone (III), déjà préparée par Korten et Scholl ([3]).

1. Le dérivé ω-bromé (III) est converti en amine au moyen de la réaction de Delépine : condensation avec l'hexaméthylènetétramine en un *composé d'addition* (IV) (solvant : chlorobenzène; t° = 50°), cristallisant de l'alcool en petits prismes incolores F 175° (décomp); le complexe (IV) est converti par ClH concentré (dans l'alcool; 16 h à 20°) en *chlorhydrate* de *m-nitrophénacylamine* (V) cristallisant de l'acide dilué en petits prismes incolores, F 235-240° (décomp); rendement 81 %.

2. L'action de l'anhydride acétique sur le composé (V) à froid et en présence d'acétate de sodium conduit à *l'α-acétamino-m-nitroacétophénone* (VI), cristallisant de l'acétate d'éthyle en fines aiguilles jaunâtres, F 143° (ρ = 60 %).

3. L'action du formol (à 35 %) sur le composé (VI), conduit, en milieu alcoolique et en présence de CO_3HNa *pur* (2 heures à 35°) à *l'α-acétamino-β-hydroxy-m-nitropropiophénone* (VII), formant (de l'acétate d'éthyle) des aiguilles incolores, F 161-162° (ρ = 83 %); si le bicarbonate de sodium employé est souillé de carbonate, on aboutit à la *bis-(métanitrophényl)*-1,5 *bis (acétamino)* 2,4 *pentadione*-1,5 (X), cristallisant de l'acétone en aiguilles incolores F vers 250° (déc.).

4. La réduction du corps (VII) par l'isopropylate d'Al selon la méthode de Meerwein-Ponndorf (solvant : isopropanol; durée : 6 heures) conduit au (*d*, *l*)-*thréo*-métanitrophényl-1 acétamino-2 propanediol-1,3 (VIII) cristallisant de l'eau en aiguilles incolores F 171-172°. Nous assumons que ce corps appartient à la lignée *thréo* (sans pouvoir en être sûrs) par analogie avec le cas de la réduction de l'α-acétamino-β-hydroxy-*p*-nitropropiophénone ([2]) qui a fourni presque exclusivement le diastéréoisomère *thréo*, le diol *érythro* ne s'étant formé qu'en proportions infimes.

5. Le dérivé (VIII), traité par ClH à 5 % ($t°$ = 95°, 2 heures), donne après alcalinisation à la soude, le (*d*, *l*)-*thréo-métanitrophényl*-1 *amino*-2 *propanediol*-1,3 (IX) cristallisant de la ligroïne ou de l'eau en prismes incolores F 129°.

6. La base (IX), chauffée 2 heures avec le dichloracétate d'éthyle au bain-marie, conduit au (*d*, *l*)-*thréo-métanitrophényl*-1 *dichloracétamino*-2 *propanediol*-1,3 (II), cristallisant de l'eau en fines aiguilles incolores F 153°

([2]) *Ibid.*, 71, 1949, p. 2469, 2473.
([3]) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 34, 1901, p. 1909.

Le schéma suivant résume cette synthèse

$$(3)NO_2—C_6H_4—CO—CH_2Br_{(1)} \xrightarrow{(CH_2)_6N_4} (3)NO_2—C_6H_4—CO—CH_2Br.(CH_2)_6N_4 \text{ (IV)}$$
(III)

$$\xrightarrow{ClH} (3)NO_2—C_6H_4—CO—CH_2NH_{2(1)}, ClH \text{ (V)}$$

$$\xrightarrow{(CH_3CO)_2O} (3)NO_2—C_6H_4—CO—CH_2—NH—COCH_{3(1)} \text{ (VI)}$$

$$\xrightarrow{HCHO} (3)NO_2—C_6H_4—CO—CH\langle^{NH—COCH_3}_{CH_2OH} \text{ (VII)}$$

$$\xrightarrow{H_2} NO_2—C_6H_4—CH(OH)—CH(NH—COCH_3)—CH_2OH \text{ (VIII)}$$

$$\longrightarrow NO_2—C_6H_4—CH(OH)—CH(NH_2)—CH_2OH \text{ (IX)} \xrightarrow{Cl_2CHCO_2C_2H_5} \text{(II)}$$

Signalons enfin que la réduction du composé (X) par la méthode de Meerwein-Poundorf a fourni aisément le *bis-(métanitrophényl)*-1,5 *bis (acétamino)*-2,4 *pentadiol*-1,5 (XI), cristallisant de l'acétate d'éthyle en prismes incolores, F 215-220° (décomp.).

$$NO_2—C_6H_4—CO—CH(NH—COH_3)—CH_2—CH(NH—COCH_3)—CO—C_6H_4—NO_2 \quad \text{(X)}$$

$$\xrightarrow{2H_2} NO_2—C_6H_4—CHOH—CH(NH—COCH_3)—CH_2—CH(NH—COCH_3)—CHOH—C_6H_4—NO_2 \quad \text{(X)}$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les sulfates neutres de diols.* Note de MM. **Jean Lichtenberger** et **René Kircher**, transmise par M. Marcel Delépine.

Poursuivant les recherches de l'un de nous [1] sur la préparation et les propriétés des sulfates neutres cycliques des diols β, nous avons engagé l'un des plus faciles à préparer et l'un des plus intéressants en raison de sa structure dissymétrique, celui du butane diol-1.3 : $CH_3—CH—CH_2—CH_2—O—SO_2$, (cycle fermé par —O— entre CH et SO_2)

dans les réactions ci-après :

1. *Condensation avec les hydrocarbures aromatiques.* — Contrairement à ce

(1) J. Lichtenberger et R. Lichtenberger, *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1948, p. 1002.

qui a lieu avec les sulfates cycliques d'alcoylène (sulfate de méthylène ou de glyoxal), le sulfate cyclique ci-dessus ne réagit pas, par simple cohobage, avec le benzène; l'action catalytique d'une trace d'acide benzène-sulfonique suffit, il est vrai, à déclencher une réaction qui conduit à des masses résineuses à caractère d'agent mouillant [*voir* à ce sujet (2)], et de constitution incertaine. Par contre, en présence de chlorure d'aluminium, le sulfate cyclique se comporte comme les sulfates neutres à chaîne ouverte et comme les dérivés dihalogénés, et l'on obtient un diphényl butane; celui-ci au lieu d'être le diphényl-1.3 butane de structure dissymétrique attendu, est le diphényl-2.3 butane (méso) (Rdt 21 %), résultant sans doute d'un réarrangement vers une forme plus symétrique; il est accompagné du phényl-2 butane (Rdt 31 %), qui résulte d'une action dégradante du chlorure d'aluminiun sur le diphényl-1.3 butane, ainsi que nous l'avons vérifié sur un diphényl-1.3 butane obtenu par une autre voie; des phénomènes du même ordre se rencontrent avec les dérivés dihalogénés (3).

2. *Réaction avec les organomagnésiens.* — Le sulfate cyclique du butane-diol-1.3 réagit, à la température d'ébullition de l'éther, sur le bromure de phénylmagnésium avec formation de sel bromomagnésien de l'ester sulfurique du phényl-3 butanol-1

$$\underbrace{CH_3-CH-CH_2-CH_2-O-SO_2}_{O} + C_6H_5MgBr \rightarrow \underset{\displaystyle C_6H_5}{CH_3-\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-O-SO_2-OMgBr$$

qui peut être ensuite hydrolysé en phényl-3 butanol-1 (Rdt 17 %). La vitesse d'estérification permet de confirmer la nature primaire de cet alcool, déjà connu, ainsi que les phényl-butanes précités.

A température plus élevée, au sein du toluène, deux molécules du dérivé magnésien entrent en jeu et l'on obtient le diphényl-1.3 butane (Rdt 22 %), à côté de faibles quantités de l'alcool précité.

3. *Réaction avec les alcools et les phénols.* — Comme c'est le cas avec l'eau, les alcools provoquent l'ouverture rapide du cycle sulfate au niveau du carbone secondaire avec formation du sulfate acide du mono-éther qui, à son tour, évolue, mais plus lentement, aussi bien vers la formation de di-éther que vers celle du mono-éther-alcool.

$$\underbrace{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-SO_2}_{O} + ROH \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-O-SO_2-OH \quad + ROH$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-OR \leftarrow CH_3-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-OH$$

(2) I. G. Farben et Gauthier, *D. R. P.* 526.279, 1927.

(3) Bodroux, *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 1334.

Ces deux derniers produits sont aisément séparables en passant par le phtalate acide du monoéther-alcool.

La vitesse d'estérification des monoéther-alcools permet de confirmer la nature primaire du groupe alcool.

Dérivés obtenus pour R =		Point d'ébullition.	Indice de réfraction.	Densité.
$n.C_3H_7$	monoéther.......	E_{18} 78-80°	n_D^{20} 1,4205	d_4^{23} 0,8834
	diéther..........	E_{20} 76-78	n_D^{20} 1,4103	d_4^{23} 0,8239
$n.C_4H_9$	monoéther.......	E_{17} 92-94	n_D^{12} 1,4279	d_4^{12} 0,8901
	diéther..........	E_{14} 105-105,5	n_D^{12} 1,4207	d_4^{12} 0,8393
iso.C_5H_{11}	monoéther.......	E_{19} 100-101	n_D^{20} 1,4275	d_4^{23} 0.8768
	diéther..........	E_{18} 118-121	n_D^{20} 1,4220	d_4^{23} 0.8747

Avec les alcoolates, une réaction de déshydratation se superpose à l'ouverture du cycle et l'on obtient le sulfate acide de l'alcool crotylique,

$$CH_3-\underset{\llcorner\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\,O\,-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!\lrcorner}{CH_2-CH_2-CH_2-O-SO_2}+RONa \rightarrow CH_3-CH=CH-CH_2-O-SO_2ONa+ROH$$

éthérifiable par la suite en oxyde de crotyle et d'alcoyle; les meilleurs rendements en ces éthers s'obtiennent en travaillant au sein du toluène.

Avec les phénols, l'ouverture du cycle a lieu aussi, mais le noyau aromatique participe à la réaction : on obtient un produit de formule moléculaire $C_{10}H_{12}O$(E_{15} 103-105°; n_D^8 1,5437; d_4^8 1,0460), donc isomère de l'oxyde de phényle et de crotyle, mais en différant par l'absence de caractères alcéniques. On pourrait hésiter ici entre le méthyl-2 et le méthyl-4 chromanne. Il est très probable qu'il s'agit ici du méthyl-2 chromanne (formule I). Cette supposition cadre en effet avec le mode d'ouverture du cycle observé dans le cas des alcools; d'autre part, en faisant réagir le sulfate neutre cyclique sur le dérivé sodé de l'ester acétylacétique, on obtient l'ester éthylique de l'acide diméthyl-2.6 dihydro-2.3 pyranne-1.4 carboxylique-5 (formule II) déjà connu, où l'enchaînement des atomes de carbone est le même que dans le méthyl-2 chromanne.

(I) : O ; CH—CH_3 ; CH_2 ; CH_2

(II) : O ; CH_3—C ; CH—CH_3 ; C_2H_5OOC—C ; CH_2 ; CH_2

Avec le phénate, par contre, on obtient une réaction d'alcoylation normale du phénol, avec formation du diphényléther de butane diol-1.3; E_2 174-178°; n_D^{12} 1,5594; d_4^{12} 1,0744; Rdt calculé 72.17; trouvé 72.81.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les composés dihydrofuranniques : Acide dihydro 4.5-furoïque et dérivés.* Note de M. **Henri Normant**, transmise par M. Marcel Delépine.

Nous avons déjà montré que l'enlèvement d'hydracide aux composés β-halogénés du tétrahydrofuranne conduit à un mélange des isomères α et β, avec prédominance du premier ([1]). Ces résultats nous ont amené à étudier le comportement des acides β chlorés et de leurs dérivés.

Le dichloro 2.3-tétrahydrofuranne réagit sur le cyanure cuivreux, par son atome de chlore α, très mobile, pour donner (Rdt 75 %) le *cyano 2-chloro-3 tétrahydrofuranne* [formule (I) : R = CN ou C_5H_6OClN]

(I) $CH_2.CH_2.CHCl.CH.R$ (cycle fermé par O entre le premier CH_2 et CH)

liquide, E_{13} 87°; D_{16}^{11} 1,263, d'où l'on passe, sans difficulté, aux dérivés suivants : *acide chloro-3 tétrahydrofuroïque* (Rdt 70 %) [formule (I) : R = COOH ou $C_5H_7O_3Cl$] F 92° (C_6H_6); ester méthylique (Rdt 80 %) E_{15} 98-99°; D_{16}^{13} 1,262; ester éthylique (Rdt 85 %) E_{13} 103-104°; D_{16}^{13} 1,206; *chloro-3 tétrahydrofuramide* [formule (I) : R = $CONH_2$ ou $C_5H_8O_2ClN$] F 91° (alcool); *benzoyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne* [formule (I) : R = $CO.C_6H_5$ ou $C_{11}H_{11}O_2Cl$], Rdt 80 %; F 52° (alcool); semicarbazone F 96°; 2.4-dinitrophénylhydrazone F 138-139° et F 194°.

Si l'on chauffe l'acide chloro-3 tétrahydrofuroïque avec HOK aq., il se produit une très vive réaction et l'on isole, avec un rendement de 90 %, le dihydro 2-3-furanne

$$CH_2.CH_2.CHCl.CH.COOH \rightarrow ClK + CO_2 + CH_2.CH_2.CH{=}CH$$
(chaque cycle fermé par O)

ce qui en constitue une nouvelle préparation ([2]). Les spectres Raman des dihydrofurannes α et β se montrent très distincts, bien que la fréquence de la liaison double soit sensiblement la même et peu différente de celle du cyclopentène ([3]) :

Isomère α : 448 m, 825 f, 883 tf, 925 F, 992 af, 1056 m, 1135 F, 1186 tf, 1452 m, 1474 tf, 1619 TF.

Isomère β : 400 m, 736 f, 798 af, 890 aF, 912 aF, 982 F, 1037 m, 1099 TF, 1176 m; 1199 af, 1306 af, 1347 af, 1361 tf, 1481 TF, 1622 TF.

Par action de $NH(C_2H_5)_2$ le nitrile chloré perd ClH et donne le *cyano-2*

([1]) H. Normant, *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 283.

([2]) H. Normant, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 102.

([3]) Mesures effectuées par M. Kirrmann.

dihydro 4-5 furanne (Rdt 85 %)

$$\underbrace{CH_2.CH_2.CH=C}_{O}.R$$

(II)

[formule (II) : R = CN ou C_5H_5ON], E_{14} 64-65° D_{16}^{17} 1,062, avec des traces de *cyano-2 diéthylamino-3 tétrahydrofuranne* E_{16} 122°, picrate F 100°.

La structure résulte des arguments suivants : ce nitrile, traité par HOK, fournit la *dihydro 4-5 furamide* [form. (II) R = $CONH_2$ ou $C_5H_7O_2N$], F 172°, puis *l'acide dihydro 4-5 furoïque* [form. (II) R = COOH ou $C_5H_6O_3$] avec un bon rendement; F 120° (alcool + C_6H_6). Or cet acide s'hydrolyse très aisément à froid par SO_4H_2 N/10 et même, peu à peu, en atmosphère humide, ce qui révèle une constitution *oxyde vinylique*. Il en résulte une huile à caractère acide.

$$\underbrace{CH_2.CH_2.CH=C}_{O}.COOH \rightarrow \underbrace{CH_2.CH_2.CH_2.C}_{O}\begin{smallmatrix}/COOH\\ \backslash OH\end{smallmatrix} \rightleftharpoons CH_2OH.CH_2.CH_2.CO.COOH.$$

Elle perd CO_2 à chaud, réduit le Fehling et donne une 2.4-dinitrophénylhydrazone identique à celle de l'ω-hydroxybutanal ([4])

$$CH_2OH.CH_2.CH_2.CO.COOH \rightarrow CO_2 + CH_2OH.CH_2.CH_2.CHO.$$

Ce même nitrile éthylénique, sous l'action de ClH concentré, se transforme en un mélange d'acide formique et de butyrolactone (E_{13} 85°, hydrazinolactone F 92°),

$$\underbrace{CH_2.CH_2.CH=C}_{O}.CN \xrightarrow[3H_2O]{ClH} \underbrace{CH_2.CH_2.CH_2.CO}_{O} + H.COOH + ClNH_4.$$

La structure dihydrofurannique β n'a pu être décelée, soit qu'elle se forme peu, soit qu'elle subisse plutôt une isomérisation du type allylique-propénylique, sous l'influence des réactifs basiques, conduisant à la structure α.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Structure cristalline de l'acide nitrique anhydre.* Note de M. **Victorio Luzzati**, présentée par M. Charles Mauguin.

L'acide nitrique anhydre cristallise à — 41°,6 C. Nous avons employé la technique décrite par M. Bouttier ([1]) pour la préparation et le transport des cristaux. Nous avons utilisé des cristaux uniques, de préférence avec des formes régulières, dont le volume était de 2 ou 3^{mm^3}, au maximum.

([4]) Paul et Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1948, p. 201.

([1]) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1419.

Nous avons enregistré les diagrammes de Weissenberg des trois équateurs et de plusieurs strates.

La maille élémentaire est définie par les trois translations orthogonales :

$$a = 16,23 \pm 0,05,$$
$$b = 8,57 \pm 0,03,$$
$$c = 6,31 \pm 0,02.$$

La maille élémentaire contient 16^{mol} HNO_3.

L'identité de l'intensité des taches

$$I_{hkl} = I_{h\bar{k}\bar{l}} = I_{h\bar{k}l} = I_{\bar{h}kl}$$

semble indiquer que le cristal appartient au système orthorhombique. En réalité l'étude complète de la structure a montré que les cristaux obtenus par la technique utilisée sont formés de deux éléments de macle, dont chacun appartient au système monoclinique. La considération des extinctions systématiques et l'étude même de la structure cristalline nous ont amené à établir que l'acide nitrique cristallise dans le groupe de symétrie $P^2_{1/a}\,C^5_{2h}$, du système monoclinique.

Dans ce groupe il y a quatre positions équivalentes : en conséquence, l'élément symétrique est formé par 4^{mol} HNO_3.

Nous avons déterminé l'emplacement des atomes par la technique des synthèses de Fourier, en utilisant d'abord les projections de la fonction de

Patterson et ensuite les projections de la densité électronique, parallèlement aux axes cristallographiques.

Sur la figure nous avons porté les trois projections de la maille élémentaire, avec les élements de symétrie et l'emplacement des molécules HNO_3. Nous avons indiqué par un cercle noir les atomes d'oxygène sur lesquels est fixé l'atome d'hydrogène, et par un cercle blanc les autres atomes d'oxygène et d'azote.

Sur le tableau suivant sont portées les coordonnées des atomes :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
N_1	0,008	0,257	0,027
N_2	0,131	0,077	0,479
N_3	0,252	0,413	$\overline{0,032}$
N_4	0,381	0,073	0,474
O_1	$\overline{0,055}$	0,248	$\overline{0,100}$
O_2	0,036	0,140	0,083
O_3	0,043	0,372	0,095
O_4	0,071	0,102	0,591
O_5	0,164	$\overline{0,033}$	0,400
O_6	0,168	0,205	0,420
O_7	0,308	0,433	0,083
O_8	0,212	0,302	$\overline{0,120}$
O_9	0,208	0,531	$\overline{0,100}$
O_{10}	0,320	0,090	0,591
O_{11}	0,418	$\overline{0,042}$	0,395
O_{12}	0,417	0,197	0,420

Les dimensions moyennes des quatre molécules HNO_3 de l'élément asymétrique et l'erreur probable qui les affecte, sont les suivantes :

N — OH..............................	$1,30 \pm 0,045$ Å
N — O................................	$1,24 \pm 0,025$ Å
$\widehat{ONO}$................................	$134 \quad \pm 3,5°$
$\widehat{(HO)NO}$............................	$113 \quad \pm 5°$

Ces dimensions sont en accord avec celles déterminées par Maxwell et Mosley ([2]) par la diffraction d'électrons, par la vapeur HNO_3, sauf la grande liaison qui est plus courte dans notre résultat.

La disposition des molécules dans l'espace confirme les prévisions de MM. Bauer et Magat ([3]).

---

(2) *Journ. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 735.
(3) *Mém. des Serv. Chim. de l'État*, 31, 1944, p. 171.

MÉTÉOROLOGIE. — *Radiosondages dans l'Antarctique.* Note (*) de MM. **André Viaut**, **Raymond Jalu** et **Robert Chabasseur**, présentée par M. Charles Maurain.

Au cours de la croisière dans l'Antarctique du *Commandant Charcot*, commandé par le Capitaine de Frégate Max Douguet, durant l'été austral 1948-1949, 25 radiosondages ont été en particulier exécutés du 10 février au 8 mars au voisinage du continent austral, dans une zone comprise entre les méridiens 137°-161° Est et les parallèles 60°-67° Sud. Tous ont été effectués à la limite ou à l'intérieur du pack.

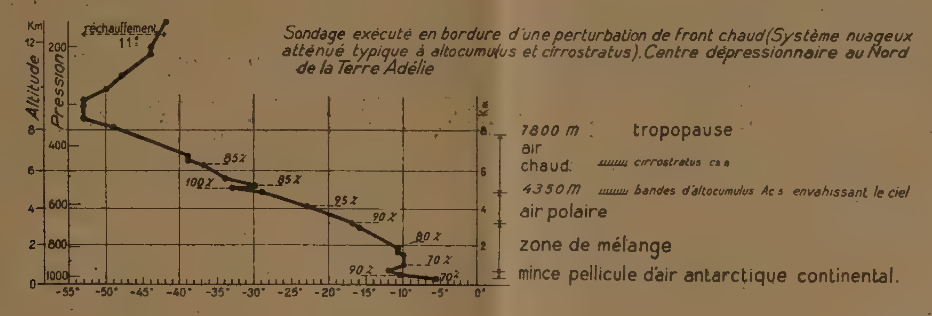
Les mesures résultant de cet ensemble de radiosondages complètent les résultats obtenus par le *Bougainville* aux îles Kerguelen (50° Sud) en février 1939 (¹) et apportent une nouvelle contribution à nos connaissances de l'hémisphère austral.

Date.	Position.	Hauteur atteinte.	Tropopause Hauteur.	Tropopause Température.	Tropopause Pression.
	° °	m	m	°	mb
10 février...	59° 5 Sud-142° 5 Est	11620	8000	−54	324
11 » ...	63 7 » 141 5 »	8000	7800	−51	336
12 » ...	66 » 141 5 »	8000	7800	−51	340
13 » ...	66 2 » 142 1 »	14600	7300	−57 4	346
14 » ...	66 » 143 6 »	9450	7000	−50 5	372
16 » ...	61 » 141 5 »	5043		non atteinte	
18 » ...	65 7 » 143 5 »	8750		non atteinte	
18 » ...	65 7 » 145 5 »	9600	7850	−53	334
19 » ...	65 3 » 145 8 »	9870		non atteinte	
20 » ...	64 7 » 143 6 »	14950	8300	−53	315
20 » ...	65 » 141 3 »	12000	9000	−57	275
21 » ...	65 6 » 140 3 »	12800	7800	−53	330
22 » ...	65 7 » 142 »	16700	7950	−48 5	336
23 » ...	65 » 137 8 »	6640		non atteinte	
24 » ...	65 1 » 138 3 »	15660	8400	−50 8	306
25 » ...	62 2 » 141 5 »	16000	8390	−55	300
26 » ...	65 5 » 145 1 »	8220		non atteinte	
27 » ...	65 5 » 145 1 »	8300	7400	−50	356
28 » ...	64 8 » 148 8 »	14750	8000	−53 5	320
1 mars...	64 5 » 154 6 »	14450	7556	−50 4	346
2 »	64 4 » 158 2 »	13300	6950	−45	396
4 »	66 9 » 163 2 »	9810	7750	−48 5	350
5 »	67 » 163 »	10620	8300	−50 6	316
6 »	67 » 162 5 »	9340	7750	−49 4	338
8 »	65 2 » 159 8 »	8250		non atteinte	

(*) Séance du 5 décembre 1949.

(¹) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1419.

Ces radiosondages font apparaître une tropopause, située en moyenne vers 8000^m, dont la température moyenne est sensiblement de — 50°C (— 42°C en moyenne aux Kerguelen). On note, en outre, un réchauffement en altitude progressif, mais marqué, de la basse stratosphère, de l'ordre de 10 à 15°C (*voir* figure).



Certains radiosondages paraissent confirmer l'existence du *front antarctique* que les aérologistes américains attribuent au conflit entre l'air continental froid et sec canalisé vers le Nord par les hautes montagnes de la Terre Victoria et l'air maritime plus chaud et humide amené par le flux de vents du secteur Nord, longeant la face occidentale de l'anticyclone du Pacifique; on décèle en effet la présence d'une couche d'air antarctique continental de faible épaisseur (1000^m en moyenne) mais nettement caractérisée et distincte de la couche d'air polaire située au-dessus.

On constate aussi fréquemment au passage d'une dépression, des perturbations importantes au niveau de la tropopause, sous forme de *dédoublements* [2] de celle-ci, de gradients suradiabatiques anormaux, de phénomènes de turbulence très prononcée. Ces accidents ont été observés plusieurs fois et vérifiés notamment au cours d'une descente de la radiosonde sous parachute; il semble que la majorité des derniers soit due à une influence orographique.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du lait de coco sur la croissance des tissus du tubercule de Topinambour cultivés* in vitro. Note de M. **Louis Duhamet**, présentée par M. Joseph Magrou.

Le fruit du Cocotier (*Cocos nucifera*) contient, lorsque la noix est verte, une graine dont l'albumen est constitué presque complètement par un liquide opalescent désigné sous le nom de lait de coco.

Ce liquide est capable de stimuler la prolifération des cellules végétales. Son utilisation a permis à Blakeslee et Van Overbeek de réaliser des cultures d'embryons isolés [1]. Récemment Caplin et Steward ont établi que le lait de

---

(2) *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 866.

(1) J. Van Overbeek, M. E. Conklin et A. F. Blakeslee, *Science*, 94, 1941, p. 350; *American Journal of Botany*, 29, 1942, p. 472.

coco fait croître activement les tissus de la racine de Carotte cultivés *in vitro* ([2]).

Nous avons tenté de vérifier ce résultat en nous adressant aux tissus du tubercule de Topinambour qui présentent l'intérêt d'être incapables de proliférer en l'absence de substances de division ainsi que les recherches de Gautheret l'ont démontré ([3]).

Afin d'éviter les erreurs pouvant être dues à la présence d'auxines dans le lait, nous avons fait procéder à un dosage de ces substances au moyen de la méthode du test-Avoine. L'expérience, réalisée par Mlle Kulescha, a permis de déceler dans le lait ayant subi une stérilisation de 20 minutes à 110°, une teneur en substances de croissance équivalant à une concentration d'acide indole-acétique égale à 10^{-7}.

Pour étudier les propriétés excito-formatrices du lait de coco, nous l'avons incorporé à des milieux composés par du liquide de Knop dilué au demi, additionné de gélose (1,3 %), de glucose (3 %), de chlorhydrate de cystéine (10^{-5}), d'aneurine (10^{-6}) et dans certains cas d'acide indole-acétique. Ces milieux étaient de trois types :

1° milieux témoins sans lait de coco ni acide indole-acétique;

2° milieux renfermant 10^{-7} d'acide indole-acétique;

3° milieux renfermant 4, 5, 25 et 100 % ([4]) de lait de coco (les concentrations de substances de croissance contenues dans ces milieux équivalent respectivement à 4.10^{-9}, 5.10^{-9}, $2,5.10^{-8}$ et 10^{-7} d'acide indole-acétique).

Tous ces milieux ont été stérilisés 20 minutes à 110°, puis ensemencés avec des fragments de tubercules de Topinambour pesant de 1100 à 1700^mg^ en moyenne. Au bout de 35 jours de culture, les fragments furent pesés de nouveau et l'accroissement calculé par différence entre le poids final et le poids initial. Afin de réduire les effets des variations individuelles, nous avons utilisé six fragments pour chaque type de milieu. Les résultats de cette expérience sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Action du lait de coco sur la prolifération des tissus du tubercule de Topinambour.

Nature du milieu.	Poids moyen initial des 6 fragments.	Poids moyen final des 6 fragments.	Accroissement de poids.
	mg	mg	mg
Milieu témoin sans lait de coco ni acide indole-acétique	1700	1835	135
Acide indole-acétique 10^{-7}	1480	2755	1275
Lait de coco 100 % ([4])	1420	6200	4780
Lait de coco 25 %	1470	4460	2990
Lait de coco 5 %	1100	3130	2030
Lait de coco 4 %	1200	3130	1930

([2]) S. M. Caplin et F. C. Steward, *Science*, **108**, 1948, p. 655.

([3]) R. J. Gautheret, *Bulletin Soc. Chimie Biologique*, **24**, 1942, p. 23.

([4]) En fait le milieu renfermant 100 % de lait de coco n'est pas constitué par du lait pur mais par du lait additionné de glucose et des sels contenus dans le liquide de Knop.

Son examen montre que les tissus cultivés en l'absence d'acide indole-acétique et de lait de coco n'ont manifesté aucune croissance appréciable ; le milieu renfermant 10^{-7} d'acide indole-acétique permet au contraire la formation d'un cal, mais celui-ci est moins important qu'en présence de 100 % de lait de coco, concentration qui équivaut à la même dose d'acide indole-acétique (d'après la détermination du test-Avoine). L'accroissement de poids obtenu sous l'action du lait de coco est en effet près de quatre fois supérieur à celui observé en présence d'acide indole-acétique à la concentration 10^{-7}. On remarque également que même une concentration de 4 % de lait de coco qui correspond à une teneur très faible en substances de croissance (équivalant à 4.10^{-9} d'acide indole-acétique) détermine elle aussi une augmentation de poids notable et produit même un cal plus considérable que l'acide indole-acétique à la concentration de 10^{-7}.

On peut donc conclure que le lait de coco contient une substance thermostable [5], capable de stimuler la multiplication des cellules avec bien plus d'intensité que l'acide indole-acétique. Signalons que les réactions ainsi obtenues sont beaucoup plus importantes que celles que produisent les hétéro-auxines les plus actives telles que les acides dichlorophénoxyacétique et naphtoxyacétique [6]. S'agit-il d'un nouveau type d'auxine ou d'une substance d'une autre nature? Certaines expériences en cours nous conduisent à admettre que c'est la seconde hypothèse qui doit être exacte.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide nicotinique sur la germination et le développement des embryons de* Cattleya. Note de M. **François Mariat**, présentée par M. Joseph Magrou.

Poursuivant nos recherches relatives à l'action de certaines vitamines sur la germination et le développement des embryons de *Cattleya*, nous avons, dans l'expérience qui fait l'objet de la présente Note, étudié l'influence de l'acide nicotinique.

Nous avons ajouté au milieu synthétique de base (Knop modifié formule II, comportant 20 ‰ de saccharose) de l'acide nicotinique aux concentrations suivantes : 10^{-5} (1 pour 100 000), 10^{-6}, 10^{-7}, 10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10} (1 pour 10 milliards). Du milieu de base non additionné de facteur de croissance fournissait la série témoin. Sur ces différents milieux répartis en tubes de culture, nous avons ensemencé des graines de *Cattleya* hybrides. Nous avons indiqué ailleurs les diverses techniques employées pour la préparation des

(5) Des expériences préliminaires sur des tissus de Scorsonère nous ont permis de constater que le lait de coco prélevé aseptiquement dans la noix et le lait stérilisé paraissent exercer des effets stimulants sensiblement comparables.

(6) Gautheret et Raoul, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 129.

milieux de culture, la désinfection des graines et le semis proprement dit [1].

Dans les différentes séries que comportait l'expérience, la germination des graines s'est faite normalement et, dans les trois premiers mois de la culture, on ne notait aucune différence dans la croissance des jeunes embryons cultivés sur les divers milieux. Il ressortait de mesures effectuées deux mois et demi après le semis que tous les diamètres moyens obtenus étaient comparables.

Par la suite on a pu remarquer une différence entre la série témoin et le lot de séries où l'acide nicotinique était présent. Les jeunes embryons cultivés en présence de la vitamine PP étaient nettement plus développés que les témoins. Cette différence est mise en évidence par le calcul statistique du diamètre moyen effectué cinq mois et demi après le semis. Les moyennes obtenues sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

Concentration en acide nicotinique.	Diamètres moyens en divisions du micromètre oculaire.	Diamètres moyens en microns.	Nombre de plantules.
Témoins	$14,39 \pm 0,18$	514	305
10^{-10}	$16,91 \pm 0,26$	605	276
10^{-9}	$17,20 \pm 0,35$	615	148
10^{-8}	$17,45 \pm 0,27$	624	255
10^{-7}	$17,36 \pm 0,25$	621	202
10^{-6}	$16,47 \pm 0,25$	588	279
10^{-5}	$17,29 \pm 0,24$	617	219

Comme on peut le voir, les plantules témoins ont un diamètre moyen inférieur aux diamètres moyens des diverses séries de plantules cultivées en présence d'acide nicotinique. Le calcul montre que la différence entre le diamètre moyen des plantules traitées par la vitamine PP et le diamètre moyen des plantules témoins est hautement significative. Ce fait nous permettait déjà de penser à une action positive de l'acide nicotinique sur la croissance des jeunes *Cattleya* pour toutes les concentrations que comportait l'expérience.

Si les mensurations révélaient entre les séries témoins et les séries traitées des différences d'ailleurs nettement perceptibles sans le concours d'un instrument de mesure, il n'en était pas de même de la différenciation des plantules. Dans aucune des séries en effet, nous n'avons noté la présence de feuilles chez les jeunes embryons.

Mais à la suite d'un repiquage sur milieu neuf, les plantules se sont rapidement différenciées en présence d'acide nicotinique aux diverses concentrations, mais non en l'absence de ce produit. Un très fort pourcentage de plantules témoins a dépéri lentement à la suite du repiquage et les rares plantules qui ont survécu ont difficilement différencié un bourgeon puis leurs

---

[1] *Rev. gén. Bot.*, 55, 1948, p. 229-243.

premières feuilles. D'une façon générale, les embryons qui ont bénéficié de la présence d'acide nicotinique ont mieux supporté le repiquage, d'autant mieux que la concentration en vitamine était plus élevée. Pour 80 % de plantules témoins mortes à la suite du repiquage, on en notait 40 % à la concentration 10^{-9}, 15 % à 10^{-7} et seulement 5 % à 10^{-5}.

Les plantules cultivées en présence d'acide nicotinique montraient, lors d'un examen pratiqué 14 mois après le semis, une très grande différenciation et un développement important. Un bouquet de 3 a 5 feuilles vert foncé surmontait les protocormes pourvus à leur base d'une ou deux jeunes racines atteignant de 4 à 6^{mm}. Leur hauteur est d'environ cinq fois la hauteur des témoins. Ces derniers ne poussent que très lentement et semblent rester stationnaires au stade des deux premières feuilles.

Parmi les plantules d'une série renfermant 10^{-7} d'acide nicotinique, nous avons trouvé quelques protocormes ayant différencié plusieurs bourgeons feuillés (2 à 3). Nous signalons seulement ce fait, nous proposant de revenir ultérieurement sur ces anomalies qui semblent si voisines des formes obtenues par Bernard chez des *Cymbidium* et chez des *Vanda* cultivés avec un *Rhizoctonia* qui ne leur était pas spécifique ([2]).

En résumé, nous croyons pouvoir conclure à une influence très nette de l'acide nicotinique sur la croissance puis sur la différenciation des embryons de *Cattleya*. Cette action est particulièrement marquée pour les concentrations supérieures à 10^{-8}. Schaffstein avec des *Vanda* ([3]), Bahme avec des *Vanda* et des *Cattleya* ([4]), Noggle et Wynd avec des *Cattleya* ([5]) ont déjà signalé l'action stimulante de l'acide nicotinique ou de son amide. L'apport de cette vitamine nécessaire au développement des embryons de ces Orchidées se fait certainement dans la nature par l'intermédiaire du champignon symbiotique qui semble capable de la synthétiser en même temps que d'autres facteurs.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action du cholate de sodium sur les cellules méristématiques d'*Allium Cepa *L.* Note (*) de M. **Guy Deysson** et Mme **Micheline Deysson**, présentée par M. René Souèges.

L'action des sels biliaires sur la cellule est mal connue. Shigenaga ([1]), dans un Mémoire déjà ancien, a observé, sous l'influence du glycocholate et du

---

([2]) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 9e série, **9**, 1909, p. 1-196.
([3]) *Jahrb. wiss. Bot.*, **90**, 1941, p. 141-198.
([4]) *Science*, **109**, 1949, p. 522-523.
([5]) *Bot. Gaz.*, **104**, 1943, p. 455-459.

(*) Séance du 5 décembre 1949.
([1]) *Memoirs of the College of Sc., Kyoto Imper. Univ.*, Ser. B, **8**, 1933, p. 217.

cholate de sodium, que le noyau et les chromosomes gonflent considérablement et disparaissent; transitoirement, des gouttelettes lipidiques se forment dans le cytoplasme, puis celui-ci se colore uniformément au Soudan III. Mais il s'agit là d'une action léthale et nous ne connaissons pas d'étude effectuée dans des limites compatibles avec la vie. Un tel travail présente cependant un grand intérêt en raison de la propriété bien connue des sels biliaires de déplacer des cénapses lipo-protéidiques les corps stéroliques. Nous avons étudié l'action exercée par le cholate de sodium sur les cellules méristématiques d'*Allium Cepa* L., suivant la méthode définie antérieurement par l'un de nous ([2]). Voici l'essentiel des faits observés.

1. *Concentration de* 0,25 %. — Cette concentration se montre très toxique; après 1 heure 30 minutes d'action seulement, les racines deviennent flaccides et, par retour sur milieu privé de cholate, on n'observe aucune reprise de croissance. Toutes les cinèses sont normales et l'index mitotique n'est pas modifié; la seule différence avec les témoins est une légère augmentation du nombre des télophases indiquant que les cellules qui étaient sur le point de retourner à l'état interphasique en ont été empêchées. En somme, nous observons pratiquement ici une action fixatrice, d'ailleurs mauvaise : les chromosomes, très peu chromophiles, apparaissent souvent comme délavés, un peu gonflés; les noyaux interphasiques sont homogénéisés.

2. *Concentration de* 0,15 %. — Cette concentration est encore très toxique et les racines sont tuées en moins de 24 heures. Après 1 heure 30 minutes de traitement, on observe une légère augmentation de l'index mitotique (20 %); les métaphases et les anaphases sont cependant un peu moins nombreuses tandis que s'accumulent les prophases et les télophases : les phénomènes d'anachromase et de catachromase sont donc ralentis. Après 3 heures, l'index mitotique est, cette fois, diminué par suite d'une action mitodépressive intense. La raréfaction des métaphases et des anaphases s'accentue; les prophases et les télophases s'accumulent. On observe déjà des cas de pycnose, surtout parmi les télophases; il existe, enfin, une faible proportion de stathmodiérèses (15 à 21 % des télophases après 1 heure 30 minutes, 23 à 29 % après 3 heures).

3. *Concentration de* 0,10 %. — Après 4 heures, le ralentissement des phénomènes d'anachromase et de catachromase apparaît ici très nettement : l'index mitotique n'est que légèrement diminué (23 % en moyenne) alors que les métaphases et les anaphases ont presque totalement disparu. Après 24 heures, les cinèses sont rares (286 dans l'ensemble d'un méristème, 218 dans un autre) et toutes pycnotiques. 90 à 98 % sont des prophases ou des télophases; parmi ces dernières, on note quelques stathmodiérèses (moins de 25 %). A ce moment, le retour sur milieu privé de sel biliaire ne permet plus la reprise de la croissance.

([2]) G. Deysson, *Thèse Doct. Pharm.* (*État*), Paris, 1948.

4. *Concentration de* 0,05 %. — L'index mitotique diminue graduellement au cours des premières heures (en moyenne de 25 % après 2 heures 30 minutes, de 46 % après 4 heures) et la proportion des prophases et des télophases augmente. Ce tableau s'accentue encore dans les préparations effectuées après 5 heures et 7 heures, en même temps qu'apparaissent quelques stathmodiérèses. Enfin, après 30 heures, les racines sont mortes; il n'existe plus qu'une vingtaine de cinèses (prophases et télophases); les noyaux sont légèrement pycnotiques et les nucléoles sont très nettement dilatés. Il est intéressant de rapprocher ce dernier fait de la gêne apportée aux transformations ana et catachromasiques, étant donné le rôle que l'on attribue maintenant au nucléole dans le métabolisme des acides nucléiques. Signalons que nous avons également observé cette dilatation sous l'influence du taurocholate de sodium (0,10 % ; 4 jours).

5. *Concentrations de* 0,02 *et* 0,01 %. — L'action exercée est ici plus lente, mais de même nature. La diminution des cinèses est, par exemple, de 58 % en moyenne après 44 heures à 0,01 %. Les troubles sont cependant irréversibles et les racines sont tuées en moins de 48 heures à 0,02 %, en 3 jours, à 0,01 %. Les cellules sont très altérées, les noyaux interphasiques sont souvent pycnotiques. Il ne reste alors que très peu de cinèses, moins de 20, en général; elles présentent une forte chromatolyse, notamment pour les métaphases et les télophases qui sont à peine reconnaissables. Néanmoins, partout, le fonctionnement fusorial est intact.

En résumé, le cholate de sodium se montre très nocif pour les cellules et l'intoxication devient rapidement irréversible dans la plupart des cas. On observe transitoirement une gêne des transformations ana et catachromasiques que les numérations mettent très nettement en évidence. La dilatation des nucléoles, observée dans certains traitements léthaux, traduit également le trouble apporté au métabolisme des acides nucléiques. Cependant, les cellules en cinèse ne sont pas les seules intoxiquées et une action beaucoup plus générale provoque rapidement la mort des racines.

Enfin, cette action toxique respecte le fonctionnement fusorial et, seules, les concentrations les plus fortes parmi celles qui sont mises en œuvre provoquent l'apparition de rares cellules binucléées.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Essai d'interprétation du spectre d'absorption dans l'ultraviolet de l'ibogaïne et de la tabernanthine.* Note de M. **Raymond-Hamet** présentée par M. Gabriel Bertrand.

Après que nous eûmes découvert (1) que l'ibogaïne est une base indolique, V. Brustier et ses collaborateurs (2) ont déterminé le spectre d'absorption de

(1) *Bull. Soc. Chim. France*, 5e sér., 9, 1942, p. 620.

(2) *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 909.

cette base dans l'ultraviolet; ils ont admis qu'il est *conditionné essentiellement par celui de la quinoléine* et que *l'influence du noyau indolique n'y apparaît pas* ou produit tout au plus *une augmentation de l'intensité de l'absorption*.

Cependant, dès 1931, le chimiste croate Karschulin ([3]) avait montré que la yohimbine qui, par distillation sèche, donne naissance à un dérivé indolique et à une substance isoquinoléique, possède un spectre qui ressemble non à celui de la quinoléine mais à celui de l'indol.

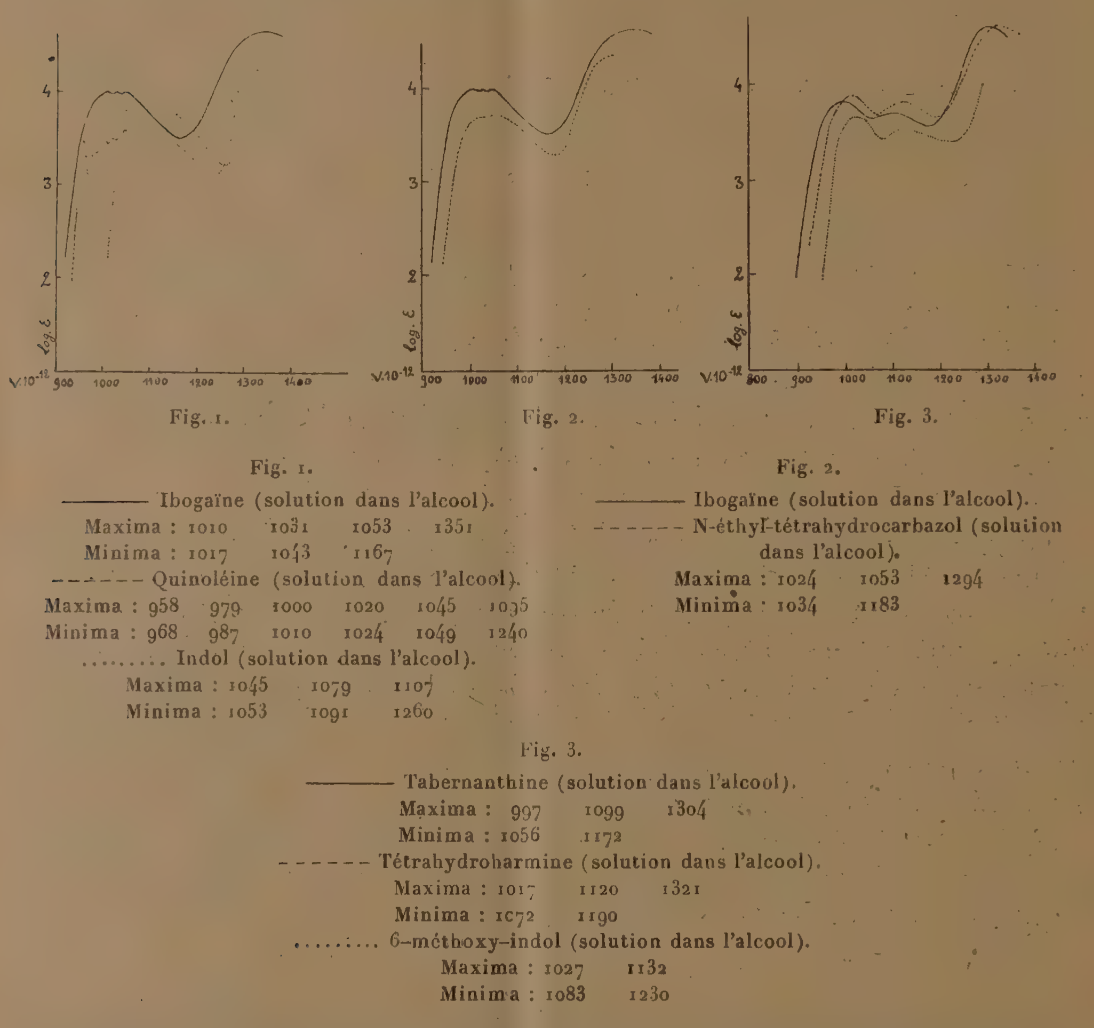


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1.

——— Ibogaïne (solution dans l'alcool).
Maxima : 1010 1031 1053 1351
Minima : 1017 1043 1167
------ Quinoléine (solution dans l'alcool).
Maxima : 958 979 1000 1020 1045 1095
Minima : 968 987 1010 1024 1049 1240
.... Indol (solution dans l'alcool).
Maxima : 1045 1079 1107
Minima : 1053 1091 1260

Fig. 2.

——— Ibogaïne (solution dans l'alcool).
------ N-éthyl-tétrahydrocarbazol (solution dans l'alcool).
Maxima : 1024 1053 1294
Minima : 1034 1183

Fig. 3.

——— Tabernanthine (solution dans l'alcool).
Maxima : 997 1099 1304
Minima : 1056 1172
------ Tétrahydroharmine (solution dans l'alcool).
Maxima : 1017 1120 1321
Minima : 1072 1190
.... 6-méthoxy-indol (solution dans l'alcool).
Maxima : 1027 1132
Minima : 1083 1230

En fait, il est facile de s'assurer que le spectre de l'ibogaïne diffère beaucoup de celui de la quinoléine et ressemble beaucoup à celui de l'indol (*fig.* 1). S'il s'écarte de ce dernier par un léger déplacement vers le rouge et par une faible augmentation de l'intensité de l'absorption, il ne faut pas oublier que, par la substitution d'un simple groupe méthyle sur un des deux noyaux de l'indol, le

([3]) *Arhiva za kemiju i farmaciju*, 5, 1931, p. 227.

spectre de cette substance subit des modifications qui sont plus ou moins marquées suivant la position de la substitution; elles se traduisent principalement par un glissement de l'ensemble du spectrogramme vers la zone la moins réfrangible et par un renforcement de l'intensité de l'absorption ([4]).

En fait, le spectre de l'ibogaïne ressemble tellement à celui du N-éthyltétrahydrocarbazol qu'on est conduit à penser que le groupement chromogène fondamental de chacune de ces deux substances est sinon identique tout au moins extrêmement voisin.

Quant au spectre de la tabernanthine, alcaloïde cristallisé étudié par J. Delourme ([5]) qui l'a découvert dans les racines du *Tabernanthe Iboga* H. Baillon où il accompagne l'ibogaïne, il est tellement semblable à celui de la tétrahydroharmine qu'on est autorisé à supposer que ces deux substances possèdent le même groupement chromogène, c'est-à-dire le groupement 6-méthoxy-indol (*fig.* 3). Cette hypothèse paraît d'autant plus admissible que J. Delourme a constaté la présence d'un groupement méthoxyle dans la molécule de la tabernanthine.

PHYSIQUE DU SOL. — *Profils hydriques envisagés comme la variation du potentiel capillaire ψ avec la profondeur; nouvelle hypothèse sur la diffusion capillaire de l'eau dans le sol.* Note de M. **Marc Hallaire**, présentée par M. Albert Demolon.

Dans une Note antérieure ([1]) nous avons montré qu'en période de non-drainage et pour un sol de limon, les humidités moyennes H (en pour 100 de terre sèche) des couches successives de terre étaient liées entre elles par des relations suffisamment étroites pour qu'il soit possible de définir le profil sur une certaine épaisseur par l'humidité moyenne d'une couche quelconque. On peut penser qu'un tel résultat traduit un certain état d'équilibre dans la diffusion verticale de l'eau. Rappelons d'ailleurs que Childs ([2]), partant de la loi de diffusion

$$\frac{dQ}{dt} = K\frac{dH}{dZ},$$

a déjà essayé d'interpréter des profils de ce type; mais le coefficient K n'étant pas constant et le potentiel capillaire ψ ([3]) dont le gradient régit, comme on le

---

([4]) Dès 1909, C. Dhéré (*Recherches spectrographiques sur l'absorption des rayons ultraviolets par les albuminoïdes, les protéides et leurs dérivés*, Thèse dr. sc. Paris, 1909) signalait que le spectre du scatol est, par rapport à celui de l'indol, déplacé vers le rouge.

([5]) J. Delourme-Houdé, *Étude de l'Iboga*, Thèse dr. pharm., Paris, 1944.

([1]) *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 152-154.

([2]) *Journal agric. Sc.*, **26**, 1936, p. 114-127.

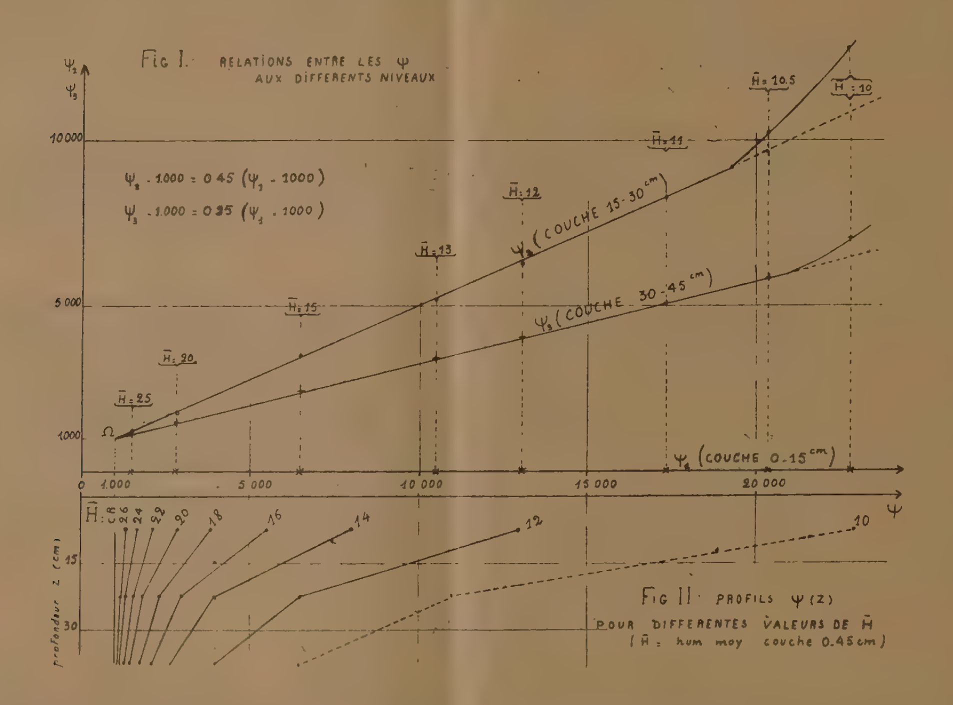
([3]) Le potentiel capillaire désigne la différence d'énergie libre entre 1g d'eau lié au sol et 1g d'eau libre.

sait, les déplacements de l'eau n'étant pas une fonction simple de H, il nous a paru préférable pour expliquer les profils obtenus de considérer l'équation de diffusion

$$\frac{dQ}{dt} = \lambda \frac{d\psi}{dZ},$$

où le coefficient de conductibilité λ est une fonction de ψ. Nous avons alors exprimé les profils en fonction non plus de H mais de ψ dans le double but de préciser la nature de l'équilibre et de définir une forme approchée de la fonction $\lambda = \varphi(\psi)$.

La détermination de la courbe $\psi = f(\mathrm{H})$ pour le limon étudié a été effectuée par voie cryoscopique. Partant alors des courbes d'ajustement trouvées précédemment entre les humidités H et considérant un certain nombre de profils, nous avons pu représenter graphiquement la variation de ψ_2 et ψ_3, potentiels



des couches 15-30 et 30-45cm en fonction de ψ_1, potentiel de la couche 0-15cm (*fig.* I). Les relations linéaires ainsi mises en évidence, tout au moins pour des humidités moyennes de l'ensemble du profil supérieures à 11, montrent que les rapports

$$(1) \qquad (\psi_1 - 1000):(\psi_2 - 1000) = 2,2 \quad \text{et} \quad (\psi_2 - 1000):(\psi_3 - 1000) = 1,8,$$

existant entre les valeurs de $(\psi - 1000)$ relatives à deux couches successives de terre, demeurent sensiblement indépendantes de l'état d'humidité du sol. Ainsi les profils Γ qui représentent la variation de ψ avec la profondeur Z sont

des courbes affines se déduisant l'une de l'autre par une dilatation des abscisses corrigées $\psi - 1000$ ([4]) (*fig.* II).

Un tel résultat nous a conduit à écrire, sauf pour des humidités inférieures au point de flétrissement temporaire où il n'y a plus diffusion capillaire ni pour des humidités supérieures à la capacité de rétention où intervient la pression hydrostatique

$$(2) \qquad \varphi(\psi) = \frac{A}{\psi - 1000} \quad \text{avec} \quad A = \text{const.} \quad \text{d'où} \quad \frac{dQ}{dt} = \frac{A}{\psi - 1000}\frac{d\psi}{dZ}.$$

Ceci revient à admettre pour un niveau donné Z_n l'égalité de débit quel que soit le profil considéré ; c'est à cette condition, en effet, que l'on peut écrire

$$\frac{A}{\psi_n - 1000}\left(\frac{d\psi}{dZ}\right)_n = \text{const. pour tous les profils } \Gamma,$$

soit

$$A\left[\frac{d \operatorname{Log}(\psi - 1000)}{dZ}\right]_n = \text{const. pour tous les profils } \Gamma$$

ou enfin, si l'on assimile les niveaux Z_n et Z_{n+1} à deux couches de terre voisines et suffisamment minces

$$(\psi_n - 1000) : (\psi_{n+1} - 1000) = \text{const. pour tous les profils } \Gamma,$$

résultat qui répond aux relations expérimentales (1).

Il peut sembler paradoxal que les pertes en eau du sol en place dans l'unité de temps, autrement dit le débit aux horizons supérieurs, soient indépendantes de l'état de sécheresse du sol. Nous nous proposons d'y revenir ultérieurement.

PHYSIOLOGIE. — *Pouvoir rotatoire et odeur.*

Note de MM. **Marcel Guillot** et **Robert Babin**, présentée par M. Paul Lebeau.

L'hypothèse d'une relation entre le pouvoir rotatoire des composés organiques optiquement actifs et leur odeur a fait l'objet de travaux contradictoires. Von Braun et Kaiser ([1]) ont comparé les 3.7-diméthyloctanol droit, gauche et racémique purs. Ils trouvent que l'odeur du dérivé droit est plus agréable et plus intense, mais cette comparaison garde un simple caractère qualitatif et subjectif. Des résultats analogues ont été obtenus par von Braun et ses collaborateurs avec des dérivés variés ([1]). Plus récemment, Single et Lal ([2]) ont étudié un certain nombre de toluidinométhylènecamphres et de

---

([4]) Exprimée en g/cm la valeur 1000 du potentiel capillaire correspond à la capacité de rétention CR du sol pour l'eau. Le point Ω (*fig.* I) ou le profil CR (*fig.* II) correspondent donc à la cessation de drainage.

([1]) *Ber.*, 56 B, 1923, p. 2268 ; *Ber.*, 58 B, 1925, p. 2210 ; *Ber.*, 60 B, 1927, p. 2438.

([2]) *Nature*, 144, 1939, p. 911.

toluilène-*bis*-aminométhylènecamphres. Ils ont trouvé que l'odeur des dérivés gauches était plus intense que celle des racémiques, plus intense elle-même que celle des droits. Là encore les observations gardaient un caractère qualitatif. Naves [3] a examiné les isomères droit et gauche de l'α-ionone pure, en déterminant la concentration minimum perceptible dans l'air. Sa conclusion est que les isomères droit et gauche ont même qualité d'odeur et même intensité, mais que le racémique est douze fois plus odorant que chacun d'eux. Enfin, Doll et Bournot [4] viennent de publier un travail sur le menthol. La comparaison des droit et gauehe a été faite ici par un procédé empirique permettant toutefois des mesures précises. On a trouvé le même minimum perceptible pour les corps droit et gauche ($0^{\gamma},86$ par litre d'air), tandis que la concentration minimum du produit racémique était nettement plus faible. Tous les auteurs précités ont également noté une différence d'odeur entre le racémique et les corps actifs correspondants. Nous laisserons ici cette question de côté, pour ne parler que des corps actifs.

De l'ensemble de ces résultats, on peut conclure qu'une grande incertitude subsiste au sujet d'une relation entre le pouvoir rotatoire et l'odeur. Dans tous les cas observés, on n'a relevé entre les antipodes inverses que des différences de *qualité* d'odeur nulles ou négligeables. Quant à la différence d'*intensité*, elle paraît n'avoir été signalée que dans le cas où les comparaisons étaient faites sommairement. Les deux derniers travaux qui seuls ont donné lieu à des mesures concluent à une absence de différence des seuils.

Nous nous sommes proposé d'examiner le cas du méthylhexylcarbinol. Ce corps présente l'avantage d'être très stable et de pouvoir être facilement scindé en ses antipodes droit et gauche, d'une manière quantitative, lorsqu'on utilise le procédé indiqué par Kenyon et publié dans les *Organic Syntheses* [5].

En ce qui concerne la qualité de l'odeur, l'observation faite par un grand nombre de sujets n'a permis de déceler aucune différence entre les deux dérivés, quelle que fût la concentration à laquelle on opérait.

En ce qui concerne l'intensité de l'odeur, on a procédé de la manière suivante. On a commencé par vérifier que les vitesses de volatilisation dans l'air à 20° des deux alcools étaient sensiblement les mêmes. On a ensuite préparé des solutions dans l'alcool éthylique à 90°, de titres variés, avec chacun des isomères optiques. A l'aide de compte-gouttes calibrés, on fait ensuite tomber sur une série de languettes de papier, une goutte de chacune des solutions (de titres différents) sur chaque languette. Le sujet est placé ensuite devant l'ensemble des languettes de papier, disposées dans un ordre inconnu, et il a à répondre s'il perçoit ou non l'odeur du méthylhexylcarbinol

(3) *Helvetica chim. Act.*, 30, 1947, p. 769.
(4) *Die Pharmazie*, 1949, p. 224.
(5) *Organic Syntheses*, 2e édit., New-York, Wiley, vol. 1, p. 418.

en procédant au flairage d'une manière invariable, successivement avec toutes les languettes.

On note les réponses franchement positives (+1), les réponses positives douteuses (0,5) et les réponses négatives (0). A partir du moment où l'alcool éthylique s'est évaporé, l'essai peut commencer. On le poursuit jusqu'à fatigue du sujet, c'est-à-dire qu'après avoir flairé l'ensemble de la série de languettes, le sujet recommence la série de mesures sans tenir compte, bien entendu, des résultats notés la première fois, et ainsi de suite. On examine en somme de cette manière les résidus d'évaporation correspondant à chacune des concentrations, à des stades divers de la volatilisation. La méthode donne des résultats statistiques excellents lorsqu'on les traduit par la construction graphique d'une courbe en S, en portant en abscisses les logarithmes des concentrations des solutions dont on était parti, et en ordonnées le pourcentage total de réponses positives calculé comme plus haut. On lit sur la courbe l'indication de la concentration qui correspond, dans les conditions d'utilisation qui viennent d'être décrites, à 50 % de réponses positives pour le sujet. Ce travail préliminaire effectué, on peut facilement voir si une solution de concentration connue en isomère gauche se place, sur la courbe relative à l'isomère droit, en un point correspondant à la même concentration, ou à une concentration différente. Nous avons obtenu ainsi un *rapport d'activité* de 3,3, le dérivé le plus odorant étant le dextrogyre. Le même procédé, appliqué à un deuxième sujet, nous a donné, pour la même détermination, le chiffre de 3,2. Nous sommes donc amenés à conclure que, dans le cas de l'alcool secondaire étudié, le pouvoir rotatoire ne change pas la *qualité* de l'odeur, mais modifie notablement son *intensité*, ce que, provisoirement, nous proposons d'interpréter en admettant que l'un des isomères optiques est plus fortement adsorbé par les cellules sensorielles intéressées.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'asphyxie des nouveau-nés.* Note de M. **Jean Giaja** et Mlle **Leposava Marković**, présentée par M. Paul Portier.

C'est un fait connu depuis longtemps et confirmé de nombreuses fois [1] que les tout jeunes homéothermes et les nouveau-nés résistent mieux en général que les adultes à l'asphyxie et à l'anoxie. Il est aisé de vérifier ce fait. Ainsi nous plaçons dans la chambre respiratoire d'une capacité de 3^l environ un rat adulte de 237^g et un jeune rat de 31^g, puis nous enregistrons à l'aide de notre appareil la diminution de la pression de l'oxygène due à la respiration des deux rats confinés, le gaz carbonique étant absorbé au fur et à mesure de sa production. La température dans la chambre étant de 22°, 8, le rat adulte expire lorsque,

(1) Bibliographie récente dans Van Liere, *Anoxia, its effects on the body*. The University of Chicago press, 1943.

au bout de 50 minutes, la pression partielle de l'oxygène est tombée à 28^{mm}, tandis que le jeune rat a résisté à cette épreuve. A quoi est due cette résistance des jeunes animaux à l'hypoxie?

Dans l'expérience précédente on remarque que le rat adulte au moment de la mort avait sa température à 32°,8, tandis que le jeune survivant avait la sienne à 26°,4. Dans le même espace de temps et dans les mêmes conditions le survivant s'était beaucoup plus refroidi que l'adulte mort. C'est que les jeunes animaux sont plus susceptibles au froid et que la diminution des combustions due à l'hypoxie produit chez eux un abaissement de la température plus important que chez les adultes. Sachant, d'autre part, que l'hypothermie augmente la résistance à l'hypoxie, nous nous sommes demandé si le fait classique de la résistance des jeunes animaux et des nouveau-nés n'était pas dû simplement à ce qu'ils se refroidissent plus promptement que ne le font les adultes dans l'hypoxie aux températures ambiantes ordinaires.

Pour vérifier cette hypothèse voyons si l'on retrouve le fait en question lorsqu'on empêche le refroidissement des animaux au cours de l'hypoxie progressive. En expérimentant aux températures ambiantes suffisamment élevées pour éviter l'apparition de l'hypothermie, à 34° pour l'adulte, à 36° pour le nouveau-né, on constate qu'un rat de sept jours, pesant 11^{g},5, meurt lorsque la pression de l'oxygène est tombée à 70^{mm}, tandis qu'un rat adulte est mort dans les mêmes conditions d'hypoxie progressive à la pression de 63^{mm}. Comme on le voit, dans ces conditions rendant l'hypothermie impossible, le nouveau-né n'est pas plus résistant à l'hypoxie que l'adulte.

On constate le même fait chez le pigeon lorsqu'on empêche la baisse de la température corporelle. Dans ces conditions un pigeon adulte meurt à la pression partielle de l'oxygène de 60^{mm}, tandis qu'un pigeon de dix jours meurt à la pression de 58^{mm}. Même constatation pour le poulet : en opérant à 37°, le poussin, le vingtième jour de l'incubation, c'est-à-dire la veille de l'éclosion, meurt dans l'œuf lorsque la pression de l'oxygène est tombée à 70^{mm}; il en est exactement de même du poussin sorti de l'œuf depuis 30 heures. Un poulet de plusieurs mois meurt à peu près à la même pression, toujours lorsqu'on empêche l'hypothermie par une température ambiante convenable. Par conséquent, à température corporelle normale, il n'y a pas de différence entre adultes et nouveau-nés quant à la résistance à l'hypoxie. L'hypothermie augmente cette résistance des adultes aussi bien que celle des nouveau-nés. En opérant à 26° un chat de deux jours meurt lorsque la pression de l'oxygène est tombée à 51^{mm}, tandis qu'à la température extérieure de 36°, empêchant l'hypothermie, un autre chat de la même portée expire déjà à la pression de 80^{mm}.

A cet effet de l'hypothermie sur la résistance à l'asphyxie se rattache un fait constaté par Claude Bernard [1], à savoir que lorsqu'on introduit un moineau

---

[1] *Leçons sur les effets des substances toxiques et médicamenteuses*, Paris, 1883, p. 119.

dans une atmosphère viciée par la présence d'un autre moineau, c'est le nouveau venu qui succombe le premier. Répétant cette expérience à différentes températures ambiantes, on constate, avec la souris aussi bien qu'avec le moineau, que lorsque la température extérieure au lieu d'être celle du laboratoire est suffisamment élevée pour empêcher l'hypothermie du sujet confiné, il n'y a plus de différence entre les deux sujets au point de vue de la résistance à l'asphxyie : ils expirent au même moment.

Ces faits montrent que l'hypothermie augmente la résistance à l'hypoxie et à l'asphyxie par confinement et que les jeunes animaux et les nouveau-nés sont plus résistants seulement parce qu'ils sont plus sujets à l'hypothermie que les adultes dans les mêmes conditions d'hypoxie et de température ambiante. Une conclusion, qui pourrait avoir une importance pratique, que Paul Bert ([2]) avait déjà formulée, est à tirer de ces expériences : pour augmenter la résistance à l'asphyxie ou à l'hypoxie il y a avantage à ne pas empêcher complètement l'hypothermie qui s'installe dans les conditions ordinaires de température ambiante.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Dissociation de la chronologie du développement larvaire chez le têtard de* Rana temporaria *L., soumis à l'action de doses élevées d'éthinyl-testostérone.* Note de M. **Louis Gallien**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'éthinyl-testostérone (prégnéninolone) administrée en solution aqueuse et à doses élevees (20 mg/l d'eau), à des têtards de *Rana temporaria*, depuis leur éclosion, exerce sur la thyroïde une action inhibitrice puissante. Celle-ci se traduit notamment par un blocage apparent de l'évolution larvaire. Alors que les témoins se métamorphosent au bout de 72 jours en moyenne, 27 animaux traités se trouvent, à l'âge de 120 jours, dans un état correspondant sensiblement à celui que présentent les témoins vers le 40ᵉ jour. La queue, le tégument, le bec corné, ne manifestent aucun signe de transformation, la croissance des pattes est bloquée et celles-ci restent petites. Cependant la croissance générale de l'organisme se poursuit, les têtards atteignent jusqu'à 55^{mm} de long.

On réalise ainsi un blocage de l'évolution larvaire. L'éthinyl-testostérone ayant, par ailleurs, une propriété masculinisante chez le têtard de *Rana temporaria*, il est intéressant d'étudier l'évolution de l'apareil urogénital chez ces têtards. On sait que, chez *R. temporaria*, le pronéphros qui est fonctionnel pendant la vie larvaire, s'involue rapidement et disparaît pendant les jours où s'opère la métamorphose. En même temps toute la région dianéphrétique de l'uretère primaire, c'est-à-dire celle qui est située antérieurement par rapport au mésonéphros, s'involue également pour ne plus former qu'un cordon mince, plein. La région postérieure de l'uretère primaire, celle qui intéresse

([2]) *Leçons sur la Physiologie comparée de la respiration*, Paris, 1870, p. 555.

le mésonéphros, reste fonctionnelle, ce sera la voie évacuatrice de l'urine et, chez le mâle, du sperme. Or, à plus de 100 jours chez les têtards traités par la prégnéninolone, le pronéphros et l'ensemble de l'uretère primaire sont encore présents et fonctionnels, ce qui traduit la persistance d'une organisation caractéristique de la larve. Chez de tels animaux, on constate que la région dianéphrétique de l'uretère primaire ne manifeste aucune réactivité à la prégnéninolone, cependant qu'à partir du mésonéphros, le canal de Wolff présente une hypertrophie, qui va croissant dans le sens céphalocaudal, au point de développer postérieurement au rein, une vésicule séminale énorme, avec épithélium épais, bourgeonnant et formation de cryptes. L'action se manifeste selon un gradient d'intensité décroissante caudo-céphalique, le pôle de haute sensibilité étant situé un peu en avant du cloaque (région de la vésicule séminale).

Cette observation démontre que l'uretère primaire, dans ce cas, acquiert la valeur d'un territoire sexuel, soumis à l'action androgène, seulement dans sa seconde partie, celle qui commence avec le mésonéphros et à l'exclusion de sa région dianéphrétique antérieure.

La gonade est masculinisée, et 100 % des individus de cette race indifférenciée ont des testicules. Cet état est atteint à la métamorphose, pour des têtards traités par de faibles doses de prégnéninolone (0,02 mg/l). Chez les têtards traités par de fortes doses (20 mg/l), et dont l'ensemble de l'évolution larvaire est bloquée, le testicule poursuit son organisation. On note le développement des ampoules séminifères et, dans la medulla, on observe l'édification des voies efférentes du testicule. Remarquons enfin que, même aux très fortes doses, nous n'avons pas observé la formation d'une micro-callosité sur le pouce.

Ainsi, chez le têtard dont l'évolution larvaire est arrêtée, en tout cas fortement ralentie, à la suite de l'inhibition thyroïdienne, la gonade et le canal de Wolff traduisent fortement l'action androgène de l'hormone et poursuivent activement leur organogenèse. Le têtard conservant par ailleurs ses structures larvaires caractéristiques, notamment son pronéphros et l'intégralité de son uretère primaire, se trouve engagé sur la voie d'un néoténie qui reste cependant partielle (absence de spermatozoïdes). On dissocie aussi l'allure de la chronologie organogénétique en utilisant deux des propriétés de l'éthinyltestostérone : inhibition de la thyroïde et action androgène de cette hormone.

HELMINTHOLOGIE. — *Morphologie comparée de l'appareil reproducteur chez les Nématodes trichuroïdæ.* Note de M. **Émile Roman**, présentée par M. Émile Roubaud.

A l'occasion d'un travail sur les Acanthocéphales et les Nématodes des rats [1], j'ai observé le tube génital chez tous les genres de Trichuroïdæ, sauf

---

[1] *Thèse Sc. nat.*, Lyon, 1949 (à paraître).

chez *Cystovsis*. Mes constatations complètent celles de C. J. Eberth ([2]), R. Leuckart ([3]), M. Rauther ([4]), A. C. Chandler ([5]) chez divers *Trichuris*, de L. Jaegerskiöld ([6]) chez un *Capillaria* d'Oiseau, de O. Bütschli ([7]) et de J. Thomas ([8]) chez *Trichosomoïdes crassicauda* de R. Leuckart ([9]), chez *Trichinella spiralis*. Dans tous ces groupes, les appareils mâle et femelle sont construits sur le même plan.

Chez tous les mâles examinés, le testicule est dirigé d'arrière en avant jusque vers l'origine de l'intestin; le spermiducte est disposé en sens inverse jusqu'à son arrivée dans le cloaque. Chez *Trichuris* et *Capillaria*, ce dernier est différencié en canaux déférent et éjaculateur; il existe un spicule accompagné d'une gaine. Chez les mâles nains de *Trichosomoïdes* et chez ceux de *Trichinella*, également de petite taille, l'aspect du spermiducte rappelle partout celui du canal déférent des genres précédents; il n'y a pas d'appareil copulateur invaginable, mais le mâle de *Trichinella* porte deux papilles clacales externes. Chez *Capillaria*, le testicule commence à la jonction des deux portions du spermiducte; il débute près de l'origine du cloaque dans les autres genres.

Chez les femelles étudiées, l'ovaire est diposé d'arrière en avant, l'oviducte a une direction en général inverse, l'utérus et le vagin qui lui fait suite ont la même direction que l'ovaire. Chez *Trichuris* les trois premiers segments du tube génital sont de longueur analogue et s'étendent sur tout l'arrière-corps qui est très élargi. Chez *Capillaria*, ovaire et utérus, de longueurs presque égales, se font suite d'arrière en avant et occupent chacun une bonne moitié de l'arrière-corps; l'oviducte, beaucoup plus court, présente notamment, par rapport aux autres segments, une longueur variable qui caractérise les espèces. Dans les deux genres précédents, l'œuf n'est pas divisé au moment de la ponte. Malgré une très grande différence de taille, les femelles de *Trichosomoïdes* et *Trichinella* ont en commun un ovaire bien plus court que l'utérus, où les œufs s'embryonnent; ils y éclosent chez *Trichinella*. Chez *Trichosomoïdes*, l'oviducte, presque aussi long que l'ovaire, a un trajet antéro-postérieur; chez *Trichinella*, il est très court et continue la direction de la glande reproductrice; chez *Trichosomoïdes*, le vagin est court; il est plus allongé chez *Trichinella* où, contrairement aux autres genres, il occupe, avec l'utérus terminal, l'arrière de la région œsophagienne.

([2]) *Zeitschr. wiss. Zool.*, 10, n° 3, 1860, p. 383-400.
([3]) *Die menschlichen Parasiten*, Leipzig et Heidelberg, 1876.
([4]) *Zool. Jahrb., Abt. Anat.*, 40, n° 4, 1918, p. 441-514.
([5]) *Journ. Parasitol.*, 16, n° 4, 1930, p. 198-206.
([6]) *Kongl. swensk. Vetens Akad.*, 25, n° 2, 1901, p. 1-180.
([7]) *Arch. Naturges*, 38, I, 1872, p. 236-241.
([8]) *Journ. Parasitol*, 10, n° 3, 1924, p. 105-136.
([9]) *Untersuchungen über* Trichina spiralis, Leipzig et Heildelberg, 1860.

Sans compter *Cystopsis*, la classification habituellement adoptée [M. C. Hall(10), H. A. Baylis et R. Daubney (11), W. Yorke et P. A. Maplestone (12), M. Rauther (13), C. E. Sprehn (14), B. G. Chitwood et M. B. Chitwood (15)] divise les Trichuroïdæ en trois familles; je diviserais plus volontiers ce groupe en deux familles seulement, principalement basées sur des caractères anatomiques : les Trichuridæ avec *Trichuris* et *Capillaria* et les Trichinellidæ avec *Trichosomoïdes* et *Trichinella*. Cette conception est très proche de celle qu'a soutenue M. Neveu-Lemaire (16).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude sur le nombre de noyaux hépatiques au cours de l'inanition protéique prolongée*. Note de M. **Paul Mandel**, Mlle **Monique Jacob** et Mme **Lila Mandel**, présentée par M. Maurice Javillier.

Dans nos recherches antérieures (1) il a été démontré que, malgré une dénutrition protéique très sévère faisant perdre à l'animal 40 à 45 % de son poids corporel et 40 à 60 % de ses protéines, l'acide désoxypentosenucléique total d'un organe reste constant et ceci qu'il s'agisse du foie, du rein ou du muscle. Nous avons également constaté que l'acide désoxypentosenucléique d'un groupe musculaire ne subit pas de modifications sensibles malgré une atrophie très prononcée. Devant ces faits, nous nous sommes démandé si le nombre de noyaux et, par suite, la quantité d'acide désoxypentosenucléique par noyau reste constante dans nos conditions expérimentales. Les examens histologiques, ayant révélé l'absence de mitoses ou pycnoses, permettaient de prévoir que le nombre de noyaux restait effectivement sans changement. Mais des preuves directes étaient à fournir.

Nous avons déterminé le nombre de noyaux du foie de trois lots de rats. Les sujets de chaque lot appartenaient à une même portée issue de croisements entre animaux également d'une même portée. Chez les rats sélectionnés de cette façon nous avons noté déjà antérieurement une constitution chimique et des rapports (poids d'un organe/poids corporel) extrêmement voisins. Ainsi il était permis de comparer le nombre de noyaux du foie des témoins normaux à ceux de sujets soumis à une inanition protéique prolongée

(10) *Proc. U. S. Nat. Museum*, 50, 1916, p. 1-258.

(11) *A synopsis of the families and genera of Nematoda*, London, British Museum, 1926.

(12) *The Nematodes parasites of Vertebrates*, London, 1926.

(13) Von W. Kückenthal et Th. Krumbach, *Nematodes in Handbuch der Zoologie*, II, I. Hälfte, Berlin, 1930, p. 229-448.

(14) *Lehrbuch derHelmintologie*, Berlin, 1932.

(15) *An introduction to Nematodology*, sect. I, part I, Baltimore, 1937.

(16) *Traité d'Helminthologie médicale*, Paris, 1938.

(1) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 2019; 228, 1949, p. 957; *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 536; *Congrès Intern. Chim. Biol. Cambridge*, 1949, Abstracts, p. 291.

(50 à 75 jours), les animaux ayant été semblables au début de l'expérience. Les noyaux ont été isolés par la technique de Marshak-Dounce ([2]), ([3]) légèrement modifiée et leur numération effectuée à la cellule de Thoma. Six déterminations sur trois prises différentes ont été faites dans chaque essai.

L'intégrité de l'extraction des noyaux a été vérifiée par le dosage d'acide désoxypentosenucléique dans le liquide surnageant. Les quantités ainsi trouvées ne dépassent pas 7% de l'acide désoxypentosenucléique hépatique total et sont sensiblement les mêmes chez les témoins et chez les jeûneurs.

Dans ces conditions, la valeur moyenne du nombre de noyaux hépatiques, qu'il s'agisse de témoins ou de jeûneurs est de $1\,225.10^6$ pour un poids moyen de 267^g. A l'intérieur des lots et rapportés à 100^g de poids corporel initial, les nombres respectifs pour les témoins et les jeûneurs sont de 4,37 et 4,24; 4,83 et 4,95; 4,45 et 4,74 multiplié par 10^6. Il s'agit donc de variations minimes dans un sens ou dans l'autre restant dans la marge des erreurs expérimentales. On peut en conclure que la quantité absolue de noyaux hépatiques, donc du nombre de cellules, chez les sujets à l'état d'inanition protéique prolongée, est sensiblement identique à celle des sujets témoins. Comme nous avons démontré d'autre part que l'acide désoxypentosenucléique total d'un organe restait constant à la fin du jeûne azoté, on peut en déduire que la quantité d'acide désoxypentosenucléique de chaque noyau est restée inchangée.

En résumé, la fixité du nombre de noyaux du foie malgré une inanition protéique prolongée, jointe à la démonstration fournie antérieurement que l'acide désoxypentosenucléique total des organes ne subit pas de changements au cours de cette inanition, permet de conclure que la quantité d'acide désoxypentosenucléique des noyaux reste constante malgré un jeûne protéique très sévère.

([2]) *J. Gen. Physiol.*, 25. 1941, p. 275.
([3]) *J. Biol. Chem.*, 151, 1943, p 235.

La séance est levée à 16^h

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 21 novembre 1949.)

Note présentée le 24 octobre 1949, de Mlle *Rose Aynard*, Excitation du doublet jaune du sodium par l'hydrogène atomique :

Page 1069, ligne 5 en remontant, *au lieu de* $\nu = 5(2{,}297\ \text{eV})$, *lire* $\nu = 5(2{,}285\ \text{eV})$.

Page 1071, ligne 9 en remontant, *au lieu de* 3,783 eV, *lire* 3,733 eV.